J. HEYROVSKÝ
și
J. KŮTA

TRATAT DE POLAROGRAFIE

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

TRATAT
DE
POLAROGRAFIE

DE

J. HEYROVSKÝ şi J. KŮTA

Scanned with OKEN Scanner

ÎN LOC DE PREFAŢĂ

Tipărind lucrarea „Tratat de polarografie" de acad. J. Heyrovský laureat al premiului Nobel şi J. Kůta — oameni de ştiinţă din Republica Cehoslovacă — Editura Academiei R.P.R. pune la îndemîna specialiştilor un bogat şi preţios material ştiinţific. Cum pînă acum nu s-a mai tipărit un asemenea tratat în ţara noastră şi după cît se pare nici în alte ţări, prin publicarea lucrării academicianului J. Heyrovský — fondatorul polarografiei — se umple un gol evident în literatura noastră ştiinţifică.

Tratatul sus-menţionat cuprinde, între altele, explicaţia teoretică, la un înalt nivel ştiinţific, a tuturor fenomenelor întîlnite în polarografie. Sînt expuse în mod amănunţit cele mai noi interpretări referitoare la fenomenele ce se petrec la electrozii capilari de mercur. De asemenea, sînt descrise avantajele electrodului de mercur picător şi cele ale electrodului de mercur curgător. Totodată sînt prezentate şi relaţiile matematice pentru curenţii ce iau naştere la electrozi, cum sînt curenţii de capacitate, curenţii limită, curenţii de difuziune etc.

Autorii au mai analizat în cadrul unui capitol întreg problemele legate de procesul formării sărurilor şi combinaţiilor complexe cu mercurul, iar în altul s-au ocupat de curbele polarografice la reducerea unor substanţe organice.

Ultimele capitole ale lucrării tratează fenomenele generale ale reacţiilor curenţilor cinetici şi este redată teoria supratensiunii hidrogenului la electrozii capilari de mercur, precum şi polarografia în mediul neapos.

Teoriile expuse în cuprinsul tratatului sînt însoţite de un bogat material experimental.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL I

PRINCIPIUL POLAROGRAFIEI

1.1. ISTORIA CREAŢIEI POLAROGRAFIEI

Timp de aproape douăzeci de ani de la apariţia ei (în anul 1922) polarografia era definită drept ştiinţa curbelor, care reprezenta variaţia intensităţii curentului în funcţie de tensiunea aplicată la electrodul de mercur picător. Mai tîrziu însă au fost studiate cu electrodul de mercur picător şi alte funcţii (de exemplu derivata curentului în funcţie de potenţial, potenţialul electrodului de mercur picător în funcţie de timp, derivata potenţialului în raport cu timpul în funcţie de timp etc.). În afară de electrodul de mercur picător au fost întrebuinţaţi şi alţi electrozi, mai ales electrozi solizi rotativi, vibratori etc. Din aceste motive definiţia polarografiei de astăzi trebuie să fie mai generală. Prin polarografie se înţelege studiul fizico-chimic al proceselor şi fenomenelor care au loc la electrodul capilar de mercur prin polarizarea lui *cînd i se aplică o tensiune de la un curent continuu sau alternativ*. Între electrozii capilari se menţionează în primul rînd electrodul de mercur picător, cu ajutorul căruia s-au efectuat majoritatea cercetărilor polarografice ; mai tîrziu, s-a introdus şi electrodul de mercur curgător. Cea mai importantă calitate a ambilor electrozi este aceea că rezultatele obţinute cu ajutorul lor sînt perfect *reproductibile*.

Încă din vremea lui F a r a d a y s-a întrebuinţat în electrochimie mercurul ca cel mai potrivit material pentru electrozi. Cele mai însemnate proprietăţi ale mercurului sînt : fluiditatea sa, supratensiunea mare pe care o necesită degajarea hidrogenului pe mercur şi posibilitatea unei purificări perfecte, astfel încît se poate obţine o suprafaţă cu un grad de puritate bine definit. În afară de aceste calităţi, electrozii de mercur întrebuinţaţi în polarografie (picător şi curgător) mai prezintă şi pe aceea că datorită unei reînnoiri continue a suprafeţei lor, fenomenele studiate se petrec totdeauna în aceleaşi condiţii. Pentru reproducerea perfectă a

fenomenelor studiate este necesar să se elimine din definiţia polarografiei noţiunea de electrod solid căci cu electrozii solizi nu se obţin rezultate perfect reproductibile chiar după cea mai conştiincioasă curăţire a lor.

Majoritatea fenomenelor şi legilor descrise în această carte sînt valabile pentru electrodul de mercur picător, care a luat naştere din *electrometrul capilar* al lui Lippmann.

ELECTROCAPILARITATEA

Pentru a studia variaţia tensiunii superficiale a mercurului în funcţie de potenţial, G. Lippmann [1] a întrebuinţat în anul 1873 meniscul mercurului din capilară ca electrod polarizabil, iar ca electrod nepolarizabil, stratul de mercur de pe fundul vasului electrolitic (figura 1). Prin trecerea curentului, forţa electromotoare aplicată la aceşti doi electrozi acţionează numai asupra electrodului mic, care se modifică din punct de vedere fizico-chimic şi din această cauză este *polarizabil*, pe cînd proprietăţile fizico-chimice ale electrodului mare nu suferă modificări prin trecerea unui curent de o intensitate aşa mică şi electrodul este practic *nepolarizabil*. Prin variaţia tensiunii exterioare E_v se schimbă numai potenţialul mercurului din capilară, care serveşte drept catod, pe cînd potenţialul stratului de mercur de pe fundul vasului, care formează anodul, nu se schimbă. Variaţia potenţialului catodului aduce după sine variaţia tensiunii superficiale a mercurului, care se manifestă prin variaţia poziţiei meniscului acestuia în capilară, fenomen care se urmăreşte cu un microscop. Potrivind înălţimea coloanei de mercur din capilară, se poate menţine meniscul în poziţia iniţială. În acest caz, după înălţimea coloanei de mercur se poate determina mărimea tensiunii superficiale, cu ajutorul ecuaţiei

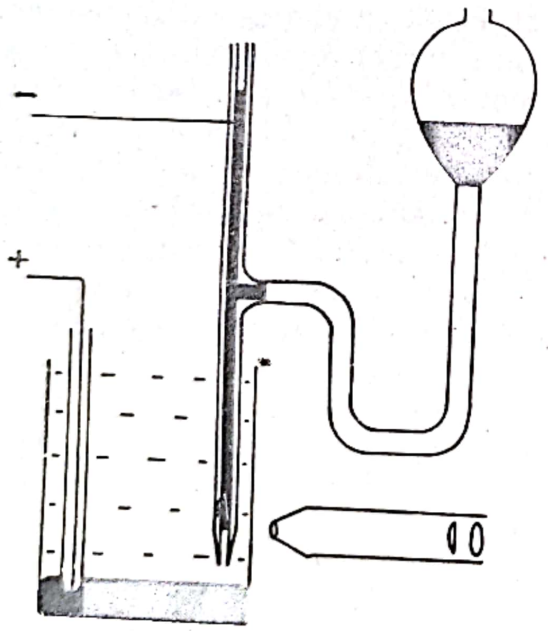


Fig. 1.— Schema dispozitivului lui Lippmann pentru măsurarea tensiunii superficiale.

$$2\pi r_c \gamma = \pi r_c^2 hs g, \qquad (1)$$

de unde

$$\gamma = \frac{1}{2} r_c h s g = k'h. \qquad (1')$$

În aceste ecuații se însemnează prin

r_c — raza lumenului capilarei la locul meniscului;
γ — tensiunea superficială;
h — înălțimea coloanei de mercur;
s — densitatea mercurului;
g — accelerația pămîntească.

Prin reprezentarea grafică a variației înălțimii coloanei de mercur (proporțională cu tensiunea superficială) în funcție de tensiunea aplicată (care în același timp este egală cu potențialul electrodului polarizabil) se obțin curbe, de formă apropiată unei parabole; ele se numesc parabole electrocapilare (figura 2).

G. Lippmann a explicat variația tensiunii superficiale în funcție de potențial cu ajutorul imaginii lui Helmholtz a stratului dublu electric drept condensator plan de capacitate constantă, de tipul plăcii lui Franklin. Un strat al acestui condensator este format de sarcinile electrice de la suprafața mercurului, iar celălalt, de semn contrar, este format de ionii din soluție ce se află în imediata apropiere a suprafeței.

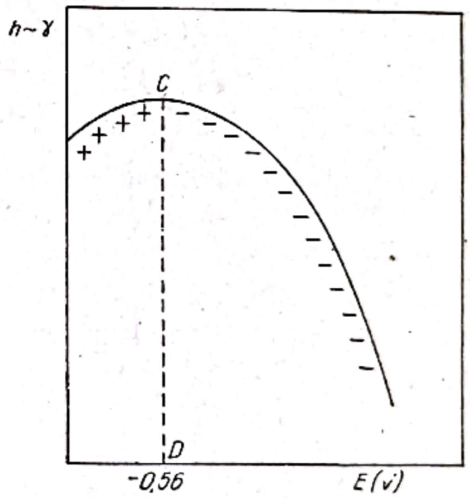


Fig. 2. — Curba electrocapilară.

Variația tensiunii superficiale datorită influenței polarizației este următoarea: sub influența tensiunii superficiale se naște pe suprafața picăturii de mercur neîncărcată electric o forță perpendiculară pe suprafață și îndreptată spre interiorul picăturii. La suprafața mercurului încărcată acum cu sarcini pozitive sau negative, sînt atrași ionii de sens contrar din soluție, formîndu-se astfel stratul dublu electric amintit. Forța electrostatică dintre ionii încărcați contrar acționează în sens opus forței inițiale îndreptată spre interiorul picăturii, așa încît pe suprafața încărcată electric tensiunea superficială este totdeauna mai mică.

Din aceste observații se poate deduce deci că vîrful parabolei electrocapilare din figura 2, numit *potențial maxim al curbei electrocapilare* sau *potențial electrocapilar zero*, corespunde suprafeței de mercur neîncărcată.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru deducerea ecuaţiei curbei electrocapilare se poate pleca de la relaţia de echilibru

$$Q\,dE + \omega d\gamma = 0, \tag{2}$$

conform căreia suma energiei electrice $Q\,dE$ (Q este sarcina electrodului şi dE variaţia infinitezimală a potenţialului) şi energiei superficiale $\omega d\gamma$ (ω este suprafaţa şi $d\gamma$ este variaţia infinitezimală a tensiunii superficiale) trebuie să fie egală cu zero. Deoarece $Q = \mathscr{C}E$, unde $\mathscr{C}$ este capacitatea electrodului, ecuaţia (2) devine

$$\mathscr{C}E\,dE = -\,\omega d\gamma. \tag{3}$$

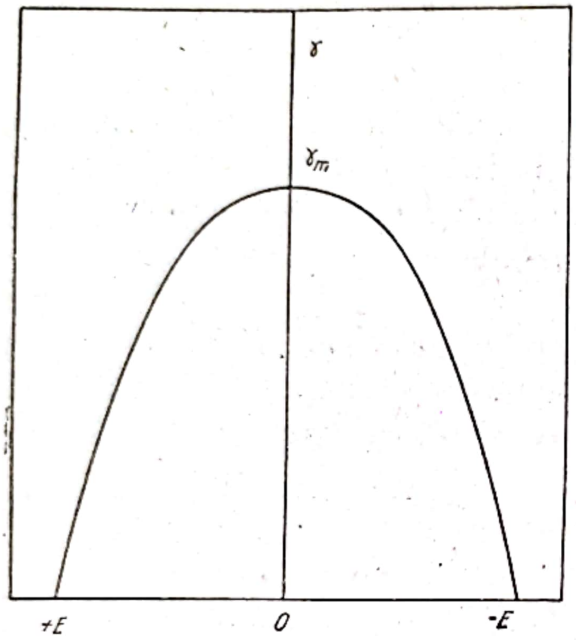


Fig. 3. — Curba electrocapilară teoretică.

Dacă se notează capacitatea raportată la 1 cm² cu $\mathscr{C}' = \frac{\mathscr{C}}{\omega}$ şi se consideră constantă, atunci ecuaţia poate fi integrată

$$\mathscr{C}'\int_0^E E\,dE = -\int_{\gamma_m}^{\gamma} d\gamma, \tag{4}$$

şi rezultă

$$\gamma_m - \gamma = \frac{\mathscr{C}'}{2}E^2. \tag{5}$$

Ultima ecuaţie reprezintă parabola cu vîrful γ_m (figura 3). Parametrul acestei parabole depinde de capacitatea specifică a stratului dublu de ioni $\mathscr{C}'$, a electrodului ; aceasta se determină prin derivarea ecuaţiei (4) faţă de potenţial

$$\mathscr{C}' = -\frac{d^2\gamma}{dE^2}. \tag{6}$$

Valoarea acestei capacităţi specifice este de cele mai multe ori 20—40 μF/cm² şi depinde de natura ionilor care formează stratul dublu electric. De aceea curba electrocapilară nu este simetrică cum ar reieşi din ecuaţia (5), ci este în general deformată. Dacă suprafaţa mercurului este încărcată pozitiv în aşa-numita ramură ascendentă (pozitivă) a parabolei electrocapilare, către valoarea maximă a tensiunii superficiale γ_m, capacitatea stratului dublu electric este determinată de anioni, iar dacă suprafaţa mercurului este încărcată negativ, ceea ce corespunde ramurii descendente (negative) a parabolei electrocapilare, capacitatea este determinată de cationi.

Scanned with OKEN Scanner

Maximul parabolei electrocapilare (zero electrocapilar), care de exemplu în soluție de KCl N este la — 0,56 V referitor la electrodul normal de calomel (*ENC*), a fost considerat drept *zero absolut*, adică drept potențialul la care sarcina electrică a electrodului este zero ; s-a tins să se raporteze la el ca la un standard în locul potențialului normal al electrodului de hidrogen, potențialele altor electrozi (potențiale absolute). Astfel de exemplu, potențialul absolut al electrodului normal de calomel, care este diferența dintre potențialul mercurului și cel al soluției, are valoarea de + 0,56 V. Acest zero electrocapilar nu este însă o constantă universală, ci se schimbă prin adăugare de substanțe capilar-active.

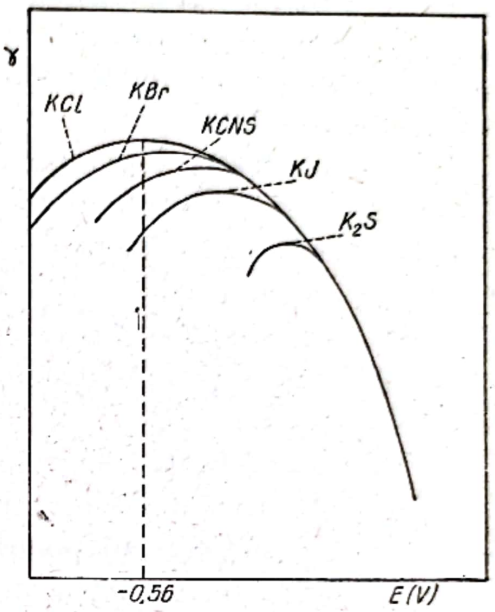


Fig. 4. — Influența ionilor superficial activi asupra formei curbei electrocapilare.

În întregime, mersul curbei electrocapilare poate fi explicat în modul următor : sarcina inițială pozitivă a mercurului este neutralizată prin polarizarea catodică și tensiunea superficială crește (partea ascendentă pozitivă a parabolei electrocapilare). La maxim, sarcina pozitivă este tocmai compensată, electrodul are sarcina zero și stratul dublu electric dispare. După trecerea maximului electrocapilar mercurul se încarcă în mod continuu la potențiale tot mai negative și prin aceasta tensiunea superficială scade (partea descendentă, negativă, a parabolei electrocapilare).

În timp ce în prezența anionilor nedeformabili (SO_4^{2-}, NO_3^-, ClO_3^-, ClO_4^-, OH^- ș.a.) mersul curbei electrocapilare este normal, anionii polari provoacă schimbări în mersul ramurii pozitive și deplasează vîrful parabolei electrocapilare (zero electrocapilar) spre valori mai negative ale potențialului (figura 4), de exemplu în soluția de KBr la — 0,65 V, în soluție de KSCN — 0,72 V, în soluție de KI la — 0,82 V și în soluție de Na_2S la — 0,92 V față de electrodul normal de calomel. Influența acestor anioni capilar-activi poate fi explicată prin faptul că ei se pot apropia mai mult de electrod micșorînd astfel grosimea stratului dublu electric și mărindu-i deci capacitatea lui. În modul acesta, la aceeași tensiune aplicată (egală cu potențialul electrodului polarizabil din capilară) sarcina electrică a electrodului ($Q = \mathcal{C}.E$) este mărită, ceea ce cauzează micșorarea tensiunii superficiale. Cu creșterea gradului de adsorbție pentru

anionii electrolitului, maximul parabolei electrocapilare se deplasează către potenţiale din ce în ce mai negative. În partea descendentă a curbei electrocapilare anionii sînt respinşi şi de aceea această parte a parabolei electrocapilare prezintă un mers normal. La fel ca anionii acţionează şi coloranţii acizi şi coloizii negativi.

Cationii capilar-activi (ionii de tetraalchilamoniu, cofeina ş.a.) deplasează invers vîrful parabolei electrocapilare spre partea pozitivă şi deformează partea negativă (descendentă) a parabolei electrocapilare.

Substanţele neutre, care sînt mult adsorbite (de exemplu alcoolii superiori) nu influenţează ramurile parabolei electrocapilare, dar micşorează maximul ei.

Metoda lui G. Lippmann descrisă pentru măsurarea tensiunii superficiale a mercurului polarizabil poate fi considerată ca *statică*, deoarece meniscul este menţinut in poziţia iniţială prin potrivirea înălţimii coloanei de mercur.

Pe baza fenomenelor electrocapilare descrise, Lippmann a construit un aparat foarte simplu, foarte sensibil şi în trecut mult întrebuinţat — electrometrul capilar.

Profesorul B. Kučera [2] de la Universitatea Karlova a modificat în anul 1903 metoda lui Lippmann de măsurare a tensiunii superficiale a mercurului polarizabil, făcînd-o mult mai sensibilă şi mai precisă. El a urmărit măsurarea adeziunii soluţiei faţă de mercur după relaţia lui P. Volkmann [3]

$$\gamma_{1,2} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2A, \qquad (7)$$

fără influenţa stratului dublu electric. În relaţia (7) s-a notat prin

$\gamma_{1,2}$ — tensiunea superficială mijlocie a mercurului;
γ_1 — tensiunea superficială a mercurului faţă de aer;
γ_2 — tensiunea superficială a soluţiei faţă de aer şi
A — adeziunea soluţiei faţă de mercur.

În loc să urmărească poziţia meniscului din capilară, el a lăsat să curgă picăturile de mercur pe care le-a numărat, le-a adunat şi le-a cîntărit.

Schema aparaturii sale este indicată în figura 5. Tensiunea aplicată dintr-un acumulator de 2V electrodului de mercur picător, a fost ramificată cu ajutorul a două reostate de formă circulară, dintre care fiecare avea rezistenţa de 1000 Ω; stratul de mercur de pe fundul vasului servea ca electrod nepolarizabil.

B. Kučera a determinat greutatea picăturilor în funcţie de tensiunea aplicată, greutatea picăturii fiind direct proporţională cu tensiunea superficială.

Scanned with OKEN Scanner

Picătura de mercur cade atunci cînd greutatea ei întrece forţele superficiale care o ţin la vîrful capilarei. Pentru aceasta corespunde relaţia

$$w = mt_1 = 2\pi r_c \gamma, \tag{8}$$

conform căreia greutatea picăturii w este egală cu produsul dintre viteza de scurgere m, acesta fiind cantitatea de mercur ce curge în timp de o

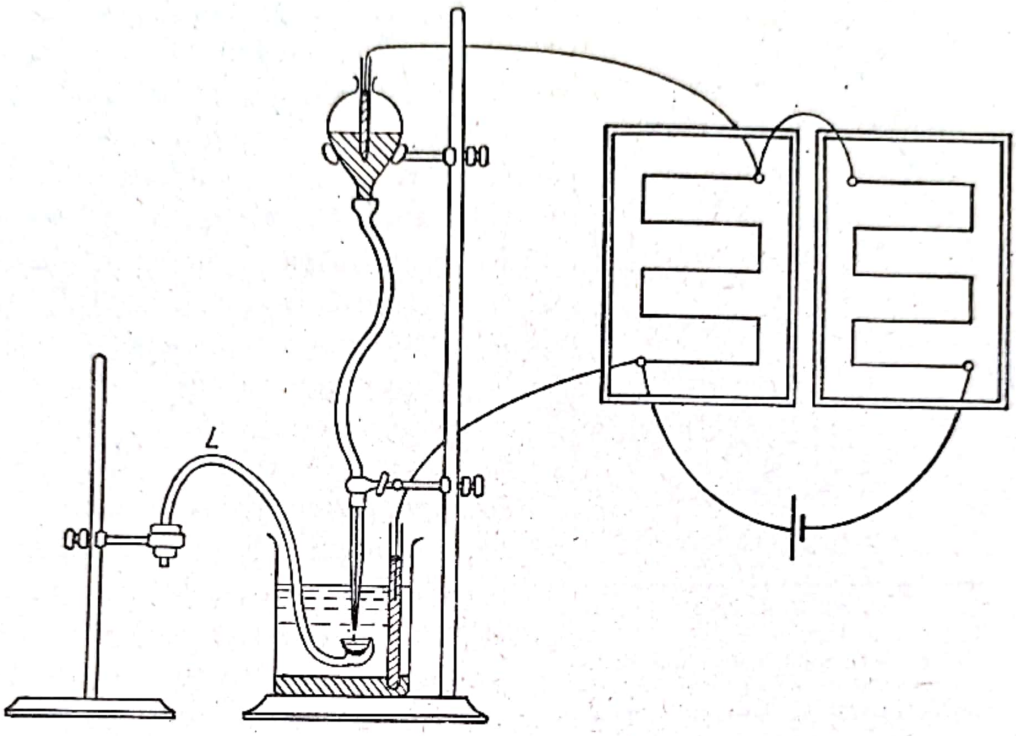


Fig. 5. — Electrodul de mercur picător al lui Kučera pentru măsurarea tensiunii superficiale a mercurului polarizat.

secundă (gs^{-1}) şi timpul de picurare t_1(s). În formulă r_c înseamnă raza lumenului capilarei şi γ — tensiunea superficială respectivă (dine/cm). Din relaţia (8) reiese că, pentru o anumită capilară, greutatea picăturii depinde numai de tensiunea superficială şi nu depinde, de exemplu, de presiunea la care mercurul curge din capilară. După cum se va demonstra în mod detaliat mai tîrziu, această presiune este dată de înălţimea coloanei de mercur. În acelaşi timp este valabil faptul că viteza de scurgere este direct proporţională cu înălţimea coloanei de mercur, iar timpul de picurare este invers proporţional cu aceasta.

Aceasta înseamnă că la un potenţial dat, greutatea picăturii şi mărimea ei sînt constante, indiferent de înălţimea coloanei de mercur. Greutatea picăturii se schimbă numai cu variaţia tensiunii superficiale,

Scanned with OKEN Scanner

care este în funcţie de potenţial. Prin urmare, viteza de scurgere nu este funcţie de potenţial, cu care variază numai timpul de picurare.

Deoarece greutatea picăturii (eventual timpul de picurare) este direct proporţională cu tensiunea superficială, rezultă că variaţia greutăţii picăturii sau timpul de picurare în funcţie de potenţial se reprezintă tot prin parabola electrocapilară. Avînd în vedere faptul că la această metodă suprafaţa picăturii se reînnoieşte în mod continuu şi deoarece cîntărirea este mult mai precisă decît observaţia cu ajutorul microscopului, această metodă *dinamică* a lui B. Kučera este mult mai precisă şi dă rezultate mai exacte decît metoda statică a lui G. Lippmann. În majoritatea cazurilor curbele obţinute de Kučera prin metoda dinamică au corespuns curbelor obţinute de Lippmann. Unele curbe ale lui B. Kučera au arătat însă anomalii în privinţa maximelor. În figura 6 este reprezentată o asemenea anomalie — curba *b* în comparaţie cu parabola normală electrocapilară *a*. Maximul a apărut mai ales în soluţiile apoase diluate de electroliţi ale acizilor graşi inferiori.

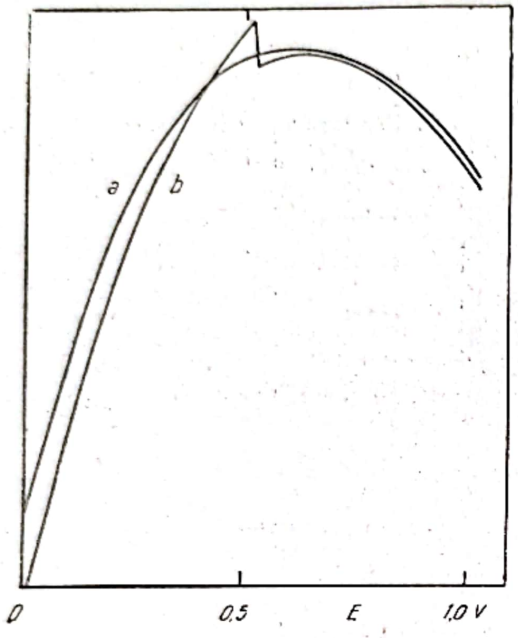


Fig. 6. — Curbe electrocapilare.
a — curba electrocapilară a lui Lippmann; *b* — curba electrocapilară a lui Kučera cu maximul anormal.

B. Kučera [4] a descris această anomalie in comunicările Academiei cehe, neputînd să explice însă cauza apariţiei ei. Pînă în anul 1918 acest fenomen nu a fost studiat amănunţit. Abia spre sfîrşitul anului 1918 profesorul Kučera a atras atenţia lui J. Heyrovský, pe atunci candidat în filozofie, asupra acestor anomalii şi l-a însărcinat să le studieze mai profund. Din anul 1918, J. Heyrovský a lucrat împreună cu R. Šimůnek la această problemă. Cu toate că s-a efectuat o serie întreagă de determinări fără succes, J. Heyrovský a observat că după adăugarea unor cationi în soluţie apar întîrzieri pe curbele electrocapilare la potenţialele apropiate valorilor date de Le Blanceur pentru tensiunea de descompunere a acestor cationi. Maximul de pe curbele electrocapilare a fost explicat abia mai tîrziu prin circulaţia electrolitului la electrodul de mercur picător.

Succesul descoperirii ştiinţifice a fost atins atunci, cînd J. Heyrovský a înlocuit determinarea greutăţii picăturii prin măsurarea

Scanned with OKEN Scanner

curentului, intercalînd în aparatura lui Kučera un galvanometru sensibil (figura 7) şi întrebuinţînd în loc de reostat circular o rezistenţă de 16—20 Ω.

Cu aceasta J. Heyrovský s-a îndepărtat de sensul iniţial al cercetării lui Kučera, dar a pus bazele unei noi direcţii de cercetare în electrochimie şi anume metodei polarografice. El a observat că folosind electrodul de mercur picător se obţin curbe care reproduc fidel variaţia intensităţii curentului în funcţie de tensiunea aplicată şi este foarte potrivit pentru studiul fenomenelor electrodice şi a schimburilor din soluţie. Primele curbe obţinute, reprezentînd variaţia intensităţii curentului în funcţie de tensiunea aplicată au fost cele exponenţiale şi poziţia lor pe axa tensiunii a fost caracteristică pentru fiecare cation, iar sensul curbelor a depins de valenţa cationului. J. Heyrovský [5] a publicat aceste prime rezultate în anul 1922; de la această comunicare numărul lucrărilor polarografice a crescut la 9 000. Explicaţia teoretică a curbelor va fi dată mai departe.

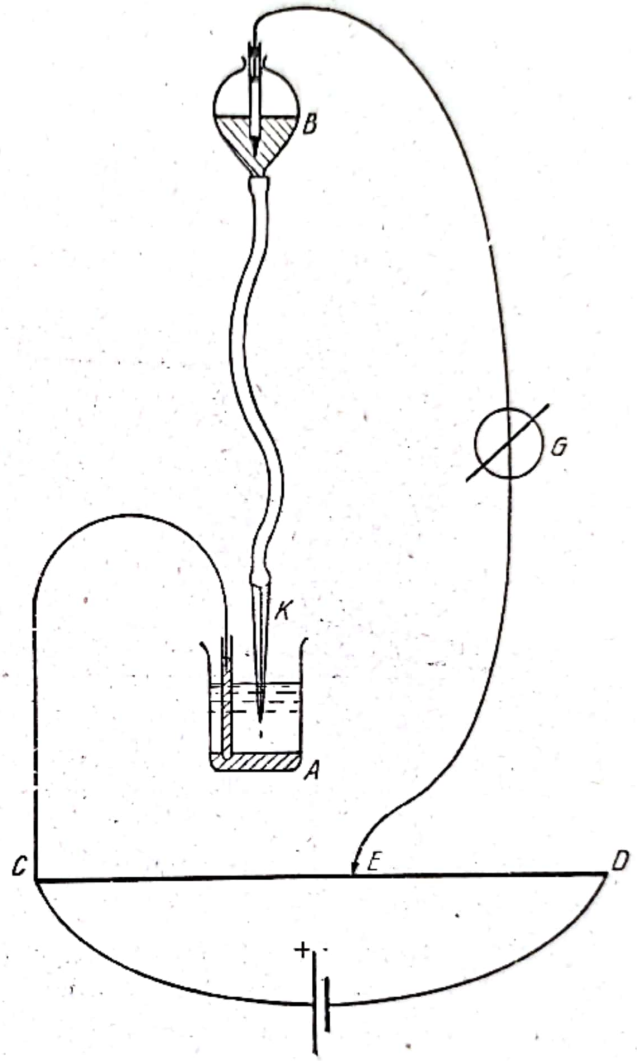


Fig. 7. — Schema stabilirii circuitului pentru măsurarea curbelor variaţiei curentului cu potenţialul la electroliza cu electrodul de mercur picător.

1.2. CEA MAI SIMPLĂ APARATURĂ POLAROGRAFICĂ

Figura 7 reprezintă schematic cea mai simplă aparatură polarografică, cu ajutorul căreia se obţin curbele care reprezintă variaţia intensităţii curentului în funcţie de tensiune în electroliza cu electrodul de mercur picător. Soluţia de cercetat se află într-un pahar berzelius de 5—20 ml sau într-un alt vas de formă potrivită. Dintre marele număr de vase descrise se recomandă pentru analiza polarografică în serie, vasul simplu al lui J. V. A. Novák [6]

sau pentru cercetarea ştiinţifică, vasul lui M. Kalousek [7] sau vasul lui L. Šerák [8], ambele vase avînd electrodul de referinţă despărţit. În toate aceste cazuri, cu ajutorul unui curent de azot sau hidrogen se poate îndepărta oxigenul atmosferic din soluţie, pentru a se lucra într-o atmosferă inertă. Stratul de mercur de pe fundul vasului *A* serveşte drept electrod nepolarizabil cu potenţial constant, în timp ce

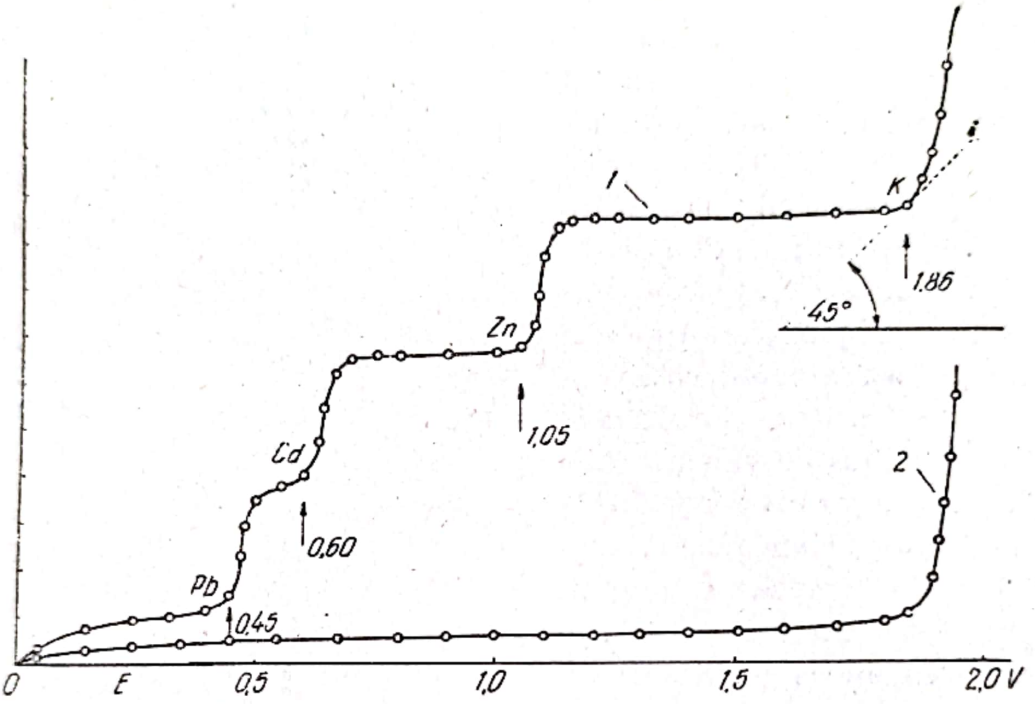


Fig. 8. — Curbele variaţiei curentului cu tensiunea aplicată, desenate cu mîna. Curba *1* — s-au adăugat urme de Pb^{2+}, Cd^{2+} şi Zn^{2+}; curba *2* — KCl N.

capilara de sticlă *K* care conţine mercur, formează electrodul picător polarizabil.

Raza interioară a vîrfului capilarei este de 0,05—0,08 mm. Capilara este unită printr-un tub de cauciuc cu rezervorul de mercur *B*, care se găseşte la o înălţime de 30—80 cm de vîrful capilarei. Prin această înălţime se reglează presiunea coloanei de mercur astfel încît durata picăturii la scurtcircuitul electrozilor (ceea ce înseamnă $FEM = 0$) să fie de aproximativ 2—4 s.

Electrozii de mercur sînt uniţi printr-un contact de platină cu circuitul curentului exterior. Acest circuit exterior este format de spirala potenţiometrică *CD*, ale cărei capete sînt unite direct cu acumulatorul. Prin deplasarea contactului *E* se aplică la electrozi tensiunea dorită. Curentul ce ia naştere este măsurat cu ajutorul galvanometrului *G*.

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOTECA CENTRALĂ
REGIONALĂ
IAȘI

Principiul măsurării este următorul : fiecărei deplasări a poziției contactului E îi corespunde o anumită forță electromotoare (FEM), care este dată de fracția $\frac{CE}{CD}$ din tensiunea totală de la ambele capete ale spiralei potențiometrice. Dacă contactul se află la începutul spiralei, în punctul C, atunci tensiunea aplicată la electrozi este egală cu zero ; prin deplasarea contactului spre sfîrșitul spiralei potențiometrice, spre punctul D, tensiunea aplicată la electrozi crește în mod treptat pînă la tensiunea constantă dintre bornele C și D. Poziția contactului determină în aceste cercetări tensiunea (FEM) aplicată la electrozi, iar curentul ce traversează celula electrică este indicat de deviația galvanometrului. Mărimile măsurate i în funcție de (FEM) din diagramă (figura 8) reprezintă curba căutată a variației intensității curentului în funcție de tensiune. Se obișnuiește să se noteze tensiunea pe abscisă, iar curentul corespunzător pe ordonată.

1.3. POLARIZAREA ELECTRODULUI DE MERCUR PICĂTOR ȘI FENOMENUL DE DEPOLARIZARE

Pentru curentul care traversează elementul format din electrodul de mercur picător și din stratul de mercur de pe fundul vasului, nu este valabilă legea simplă a lui Ohm

$$i = \frac{E_v}{R}, \tag{9}$$

ci în cazul cînd ambii electrozi se găsesc în aceeași soluție, relația exprimînd legea lui Ohm devine

$$i = \frac{E_v - P}{R}, \tag{10}$$

109.546

în care

E_v — tensiunea aplicată din exterior ;

R — rezistența elementului ;

P — polarizarea, care reprezintă forța electromotoare inversă celei electrice, datorită modificărilor chimice sau fizico-chimice ale electrodului la trecerea curentului. Polarizarea se definește în acest caz ca diferența de potențial dintre ambii electrozi

$$P = E_a - E_k, \tag{11}$$

în care E_a este potențialul electrodului de mercur stabil (stratul de mercur de pe fundul vasului) și E_k potențialul electrodului de mercur picător, indiferent dacă servește drept catod sau anod.

Scanned with OKEN Scanner

Polarizarea depinde în primul rînd de densitatea curentului. Avînd în vedere că suprafaţa electrodului picător (0,01 cm²) este mică faţă de suprafaţa mare a electrodului stabil (cîţiva cm²), polarizarea se manifestă în primul rînd la electrodul de mercur picător, în timp ce electrodul stabil este nepolarizabil şi îşi menţine potenţialul său constant (E_a = const). Polarizarea totală a celulei se manifestă deci la electrodul de mercur picător, care poate fi socotit drept electrodul ideal polarizabil.

Pentru exemplificarea celor de mai sus, se consideră că electrodul de mercur picător se află într-o soluţie de KCl N şi are rol de catod, iar stratul de mercur de pe fundul vasului formează anodul. La electroliza polarografică curenţii care traversează electrozii de mercur sînt slabi (sub 10^{-5} A), aşa că densitatea curentului la electrodul de mercur stabil, relativ mare (anodul), este mică şi deci variaţia potenţialului lui este neînsemnată.

În cazul în care electrodul mare de mercur este anod, o cantitate mică de ioni Hg_2^{2+} trec din anod în soluţie şi cu ionii de clor formează imediat calomelul insolubil. Concentraţia ionilor de mercur care determină potenţialul acestui electrod depinde de concentraţia ionilor de clor, a cărei valoare este dată de relaţia exprimînd valoarea produsului de solubilitate $L = (Hg_2^{2+})\ (Cl^-)^2$. Deoarece concentraţia ionilor de clor este mare, ea rămîne practic constantă deci şi concentraţia ionilor de Hg_2^{2+} este constantă ; din acest motiv anodul îşi menţine potenţialul său constant. Alte condiţii sînt însă în cazul electrodului de mercur picător. Densitatea curentului pe suprafaţa mică a picăturii este atît de considerabilă, încît produsele depuse prin electroliză pe suprafaţa picăturii au mare influenţă asupra potenţialului ei. Astfel, de exemplu, la întrebuinţarea soluţiei de clorură de potasiu se formează pe suprafaţa picăturii amalgamul diluat de potasiu, care are un potenţial mult mai negativ decît mercurul pur. Picătura de mercur îşi schimbă deci potenţialul la trecerea curentului şi poate fi considerată electrod polarizabil.

Tot aşa, dacă electrodul picător de mercur formează anodul, datorită marii densităţi a curentului electrodul este din nou perfect polarizabil, în timp ce electrodul mare de mercur rămîne practic nepolarizabil. Trebuie menţionat însă, că în acest caz, cînd stratul de pe fundul vasului serveşte drept catod, el este mai uşor polarizabil decît în cazul cînd serveşte drept anod. Dacă stratul de mercur formează catodul, pe suprafaţa lui se depun ionii de mercur care se pun în libertate din calomel. Se poate întîmpla însă să se epuizeze calomelul sau chiar dacă există în cantitate suficientă, să nu existe suficienţi ioni de mercur, din cauza unei incomplete dizolvări a calomelului (depinde de viteza de dizolvare a calomelului)

Scanned with OKEN Scanner

astfel încît are loc o polarizare parțială a electrodului de mercur stabil. Deci, pentru polarizarea electrodului de mercur picător cu rol de anod, se întrebuințează drept catod un strat de mercur pe fundul vasului avînd o suprafață mai mare sau și mai potrivit, un electrod de calomel separat cu un strat suficient de calomel, sau un alt electrod, de exemplu un electrod cu sulfat mercuros.

În afară de densitatea curentului și schimbările lui și în afară de materialul electrozilor, polarizarea acestora mai depinde mult de compoziția soluției și de durata electrolizei. Acești factori au fost studiați detaliat de către V. Majer [9], care a arătat că drept anod nepolarizabil poate fi întrebuințat uneori un al doilea electrod de mercur picător. După experiențele efectuate de J. V. A. Novák [10] electrozii de mercur nepolarizabili pot fi folosiți la înregistrări polarografice continue de lungă durată, unde toți electrozii de referință obișnuiți, întrebuințați în polarografie, nu au avut succes.

Din relația (10) rezultă

$$P = E_v - iR. \tag{12}$$

Această relație arată că polarizarea P diferă de tensiunea aplicată cu o anumită valoare, care este dată de căderea de potențial iR. Prin întrebuințarea unor electroliți mai concentrați (a celui indiferent, numit și electrolitul de bază) se poate obține o rezistență de ordinul 100 Ω. Curentul nu întrece în general 10^{-5} A, astfel că valoarea iR este de ordinul 1 mV și deci poate fi neglijată. Rezultă că relația (12) devine

$$P \cong E_v. \tag{13}$$

După relația (11) valoarea polarizării este însă și $P = E_a - E_k$. Deoarece potențialul stratului de mercur de pe fundul vasului este practic constant (E_a = const) și poate fi în mod convențional egalat cu zero, rezultă că

$$E_k = - E_v. \tag{14}$$

Această expresie arată că tensiunea exterioară aplicată la ambii electrozi se manifestă numai la electrodul de mercur picător și îi imprimă un potențial, care este egal cu tensiunea aplicată, dar de semn contrar.

Curbele polarografice reprezintă curentul în funcție de tensiunea exterioară. Așa cum reiese din relația (14), curbele polarografice reprezintă în același timp curbele intensității curentului în funcție de potențialul electrodului de mercur picător. Dacă în locul mercurului de pe fundul vasului se folosesc alți electrozi de referință, curbele polarografice au aceeași alură, numai că sînt deplasate pe axa potențialului cu o valoare egală cu dife-

Scanned with OKEN Scanner

renţa dintre ambii electrozi nepolarizabili. Aspectul curbei curent-potenţial nu depinde deci de potenţialul electrodului nepolarizabil, ci numai de polarizarea electrodului picător, care depinde de compoziţia soluţiei. În cercetarea polarografică cu ajutorul electrodului de mercur picător, se întrebuinţează în general ca electrod nepolarizabil, un electrod de referinţă separat, de cele mai multe ori un electrod de calomel, normal sau saturat, sau un electrod cu sulfat mercuros.

Pentru lămurirea influenţei pe care o are compoziţia soluţiei asupra polarizării electrodului de mercur picător se va examina, de exemplu, curba 2 din figura 8, obţinută în soluţia de KCl N. Este evident că pînă la tensiunea de 1,86 V, intensitatea curentului creşte foarte puţin, însă după atingerea acestei valori creşterea este foarte rapidă. Pînă la 1,86 V, polarizarea creşte exact cu tensiunea aplicată; peste această valoare polarizarea rămîne în urma tensiunii aplicate cu valoarea iR (ecuaţia (12)). Din ecuaţia $P = E_v - i\,R$ reiese că fiecare proces care are loc la electrodul de mercur picător în legătură cu transmiterea sau cedarea de electroni — ceea ce înseamnă trecere de curent — micşorează valoarea polarizării. Pentru acest motiv aceste fenomene se numesc *fenomene de depolarizare* şi substanţele care le provoacă, *depolarizanţi*. Creşterea curentului la tensiunea de 1,86 V, adică atunci cînd potenţialul electrodului de mercur picător a atins valoarea de 1,86 V, este cauzată de descărcarea ionilor de potasiu. Fenomenul de depolarizare este exprimat prin ecuaţia

$$K^+ + e = K.$$

Ionii de potasiu care impiedică creşterea polarizării peste valoarea 1,86 V pot fi consideraţi ca *depolarizanţi*.

Dacă în soluţia de KCl N se adaugă urme de ioni de plumb, cadmiu şi zinc, atunci pe curbă (curba 1 din figura 8) se observă trei noi creşteri ale curentului, la tensiunea de 0,45 V, 0,60 V şi 1,05 V; aceasta înseamnă că la electrodul de mercur picător au loc fenomene de depolarizare la potenţialele — 0,45 V, — 0,60 V şi — 1,05 V. Prima creştere a curentului la potenţialul de — 0,45 V, corespunde descărcării pe catod a ionilor de plumb

$$Pb^{2+} + 2\,e = Pb,$$

a doua creştere a curentului la potenţialul de —0,60 V, corespunde descărcării ionilor de cadmiu

$$Cd^{2+} + 2\,e = Cd,$$

iar a treia creştere a curentului la potenţialul de — 1,05 V, corespunde descărcării ionilor de zinc

$$Zn^{2+} + 2\,e = Zn$$

Scanned with OKEN Scanner

la electrodul de mercur picător. Prin adăugarea acestor substanțe se ajunge totdeauna la o nouă creștere a curentului, ceea ce înseamnă că polarizarea are o valoare mai mică decît cea a tensiunii aplicate.

Părțile orizontale ale curbelor, care urmează după creșterea verticală a curentului, trebuie atribuite unei noi polarizări a electrodului, cauzată de epuizarea ionilor din imediata apropiere a electrodului, ceea ce înseamnă că s-a atins o polarizare de concentrație.

J. Heyrovský [11] a definit recent gradul de polarizare și de depolarizare.

Gradul de polarizare este raportul $\frac{P}{E_v}$. Dacă acest raport este egal cu unitatea, înseamnă că polarizarea este integrală (100%). La trecerea curentului este valabilă ecuația

$$P = E_v - iR. \tag{15}$$

Această expresie arată că polarizarea este mai mică decît tensiunea exterioară E_v cu valoarea iR. Cu fiecare micșorare a polarizării se mărește depolarizarea. De aceea, se poate defini prin analogie gradul de depolarizare prin expresia $\frac{iR}{E_v}$. După legea lui Ohm, pentru electroliți este valabilă expresia

$$\frac{P}{E_v} + \frac{iR}{E_v} = 1. \tag{16}$$

Din această relație, obținută prin impărțirea relației (15) cu valoarea tensiunii E_v rezultă că depolarizarea crește în detrimentul polarizării și invers. Raportul dintre polarizare și depolarizare reiese și mai clar dacă ecuația

$$i\,R + P = E_v$$

se derivează în raport cu tensiunea

$$R\frac{di}{dE_v} + \frac{dP}{dE_v} = 1. \tag{17}$$

Pentru $\frac{di}{dE_v} = 0$, curentul este constant, $\frac{dP}{dE_v} = 1$, adică $dP = dE_v$, ceea ce înseamnă că variația tensiunii exterioare este egală cu variația polarizării (*polarizare perfectă*). Dacă însă $\frac{dP}{dE_v} = 0$, atunci $R\frac{di}{dE_v} = 1$, respectiv $\frac{di}{dE_v} = \frac{1}{R}$, ceea ce arată că în timpul depolarizării sensul creșterii curentului este dat de valoarea $\frac{1}{R}$.

Scanned with OKEN Scanner

Din forma părţilor ascendente şi orizontale ale curbei reprezentînd variaţia intensităţii curentului în funcţie de tensiune se poate deduce desfăşurarea diferitelor fenomene electrodice. Studiul acestor fenomene şi interpretarea lor teoretică formează obiectul acestei cărţi.

1.4. PRINCIPIUL POLAROGRAFULUI

Curba ce reprezintă variaţia intensităţii curentului în funcţie de tensiunea aplicată (de potenţialul electrodului de mercur picător) poate fi obţinută aşa cum a fost descris, adică pentru o anumită valoare a tensiunii se citeşte curentul corespunzător şi se reprezintă pe o diagramă, pe a cărei ordonată este notat curentul iar pe abscisă tensiunea. Pentru a accelera măsurarea îndelungată şi construirea acestor diagrame, J. Heyrovský şi M. Shikata [12] au construit în anul 1925 un aparat care înregistrează automat curbele variaţiei intensităţii curentului în funcţie de tensiunea aplicată şi l-au numit polarograf. Numele aparatului arată că se poate obţine cu el reprezentarea grafică a polarizării electrochimice.

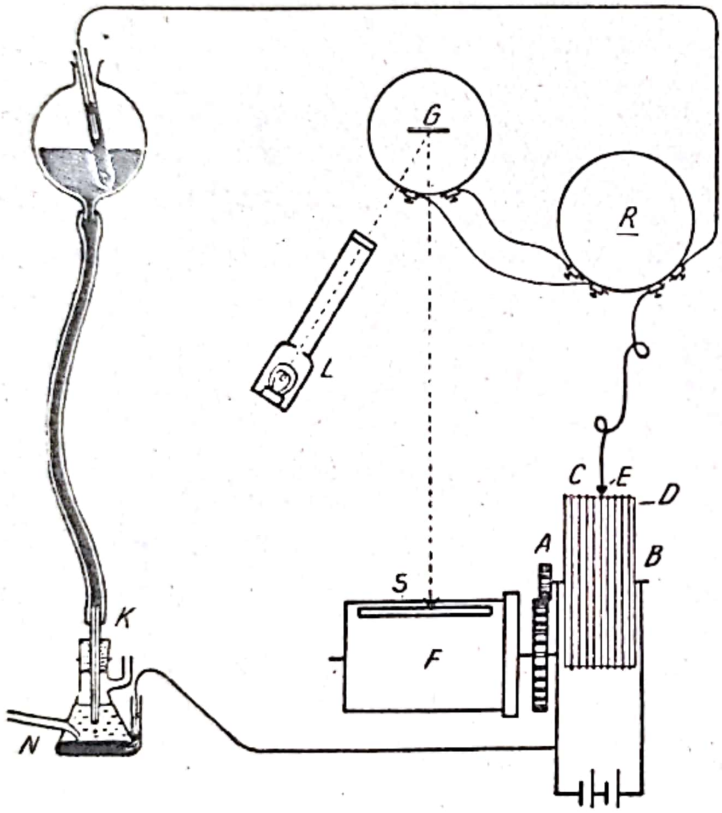


Fig. 9. — Schema polarografului.

Principiul polarografului este reprezentat schematic în figura 9. Aparatul se compune dintr-un tambur făcut din material neconductibil (de tipul tamburului Kohlrausch), pe care sînt înfăşurate cîteva spire (în general sînt 19 spire) a unei sîrme potenţiometrice AB. Tamburul potenţiometric se învîrteşte lent cu ajutorul unui motor şi în acelaşi timp un contact alunecător se deplasează de-a lungul sîrmei potenţiometrice. Tamburul potenţiometric este în legătură cu caseta fotografică astfel că în timp ce contactul alunecător parcurge distanţa de la A la B, caseta fotografică se învîrteşte o dată. Capetele sîrmei potenţiometrice sînt

legate cu un acumulator de plumb de 2 sau 4 volți. Tensiunea aplicată celulei polarografice este adusă la electrodul de mercur picător K în mod ramificat, o parte prin deplasarea contactului alunecător și alta de la al doilea electrod nepolarizabil, care este strîns legat cu un pol al acumulatorului. În acest circuit este intercalat un galvanometru cu oglindă, sensibil, împreună cu reductorul de sensibilitate R. Prin învîrtirea tamburului se aplică la electrodul de mercur picător tensiunea continuă de la 0 la 2 V sau 4 V. Raza luminoasă din lampa de proiecție L este reflectată de oglinda galvanometrului, a cărei oscilații indică intensitatea curentului și pătrunde pe hîrtia fotografică din caseta fotografică rotativă F, prin fanta orizontală îngustă S din învelișul stabil. După developarea hîrtiei fotografice se obțin curbele polarografice. Aceste diagrame se numesc *polarograme*.

Înregistrarea automată a curbelor polarografice este rapidă (cîteva minute) și este un document obiectiv al rezultatelor experimentale. Pentru cercetările cu electrodul de mercur picător (sau curgător) se întrebuințează de cele mai multe ori polarograful. De aceea, aceste cercetări se numesc polarografice chiar atunci cînd curbele intensității curentului în funcție de tensiune sînt desenate cu mîna.

Astăzi, în multe țări, se fabrică un mare număr de diferite tipuri de polarografe, atît cu înregistrare fotografică, care sînt îndeosebi potrivite pentru scopuri științifice, cît și polarografe la care înregistrarea se face direct pe hîrtie obișnuită, întrebuințate mai ales în laboratoarele institutelor pentru scopuri analitice.

BIBLIOGRAFIE

1. G. LIPPMANN, Pogg. Ann., *149*, 547 (1873); Ann. chim., phys., *5*, 486 (1876); *12*, 265 (1877); Wiedemann's Ann., *11*, 316 (1880).
2. B. KUČERA, Ann. Phys. (Drude), *11*, 529 , 698 (1903).
3. P. VOLKMANN, Ann. Phys. Chem. (Wiedemann), *16*, 321 (1882).
4. B. KUČERA, Bull. int. Acad. Sci. de Boheme, 1903.
5. J. HEYROVSKÝ, Chem. Listy, *16*, 256 (1922); Philos. Mag. J. Sci., *45*, 303 (1923).
6. J. V. A. NOVÁK, Collection, *12*, 237 (1947).
7. M. KALOUSEK, Collection, *11*, 592 (1939).
8. L. ŠERÁK, Chem. Listy, *47*, 86 (1953); Collection, *18*, 439 (1953).
9. V. MAJER, Collection, *7*, 146, 215 (1935).
10. J. V. A. NOVÁK, Chem. Listy, *49*, 277, 289 (1955); Collection, *20*, 1076, 1090 (1955).
11. J. HEYROVSKÝ, Chem. Listy, *46*, 477 (1952).
12. J. HEYROVSKÝ, M. SHIKATA, Rec. trav. chim. Pays-Bas, *44*, 496 (1925).

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL II

ELECTROZII CAPILARI DE MERCUR

2.1. ELECTRODUL DE MERCUR PICĂTOR

Electrodul de mercur picător este format dintr-o capilară de sticlă (cu un diametru exterior de 3—7 mm și diametrul interior de 0,05—0,1 mm) din care mercurul picură la intervale de aproximativ 3 secunde. Capilara este legată de obicei de rezervorul de mercur printr-un tub de cauciuc.

Pentru capilară sînt caracteristice cele două mărimi numite *constantele capilarei*. Una din acestea este viteza de scurgere m și reprezintă cantitatea de mercur ce se scurge în timp de o secundă (gs^{-1}); cealaltă mărime este timpul de picurare notat cu t_1 (s).

Pentru viteza de surgere m este valabilă legea lui Hagen-Poiseuille

$$m = \frac{\pi r_c^4 sp}{8 \eta l} = kp, \tag{1}$$

în care

π — cifra lui Ludolf;
r_c — raza lumenului capilarei;
s — densitatea mercurului;
η — viscozitatea mercurului;
l — lungimea capilarei;
p — presiunea efectivă hidrargirostatică care acționează asupra mercurului la vîrful capilarei. Cînd capilara nu are diametru interior constant (capilara trasă), este valabilă numai proporționalitatea generală dintre viteza de scurgere și presiune; constanta de proporționalitate poate fi în acest caz determinată numai experimental. Această presiune ar trebui să fie egală cu presiunea totală p_c (în dine/cm²) care de obicei se exprimă cu ajutorul înălțimii mercurului h_c, de la vîrful capilarei pînă la nivelul mercurului din rezervor

$$p_c = h_c gs, \tag{2}$$

unde g este accelerația pămîntească.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă însă mercurul se scurge în soluție picătură cu picătură, tensiunea superficială mercur-soluție, γ, tinde să împiedice mărirea suprafeței. Astfel, se crează o presiune perpendiculară D la suprafața picăturii de mercur în creștere, care acționează în sens invers direcției de creștere a picăturii. Rezultatul acestor forțe este așa-numita *tensiune retroactivă*, p_z, pentru care este valabilă relația lui B. Kučera [1].

$$p_z = \frac{2\gamma}{r_p}, \tag{3}$$

și care este îndreptată în sens invers tensiunii totale. În relația (3), r_p reprezintă raza picăturii în fiecare moment al creșterii sale.

Valoarea medie a tensiunii retroactive, p_z, în timpul existenței picăturii poate fi calculată în modul următor: volumul picăturii, V, în orice moment al creșterii sale este dat de expresia

$$V = \frac{mt}{s} = \frac{4}{3}\pi r_p^3, \tag{4}$$

cu condiția ca picătura să aibă forma sferică. Din această relație se poate calcula raza picăturii în fiecare moment al creșterii sale libere

$$r_p = \left(\frac{3\,mt}{4\pi\,s}\right)^{1/3}. \tag{5}$$

Pentru valoarea medie a razei picăturii $\bar{r}_p$ se poate scrie

$$\bar{r}_p = \frac{1}{t}\int_0^{t_1} r_p\,dt, \tag{6}$$

în care t_1 este timpul de picurare. Prin obținerea valorii r_p din ecuația (5) și integrarea de la $t = 0$ la t_1 se obține

$$\bar{r}_p = \frac{3}{4}\left(\frac{3\,\bar{m}t_1}{4\pi\,s}\right)^{1/3}, \tag{7}$$

în care cu $\bar{m}$ s-a notat viteza de scurgere, independentă de timp (viteza medie de scurgere în timpul existenței picăturii).

Înlocuind valoarea lui $\bar{r}_p$ în expresia (3) pentru tensiunea retroactivă și efectuînd calculele numerice, se obține relația

$$\bar{p}_z = 4{,}31\,\frac{s^{1/3}\gamma}{(\bar{m}\,t_1)^{1/3}}. \tag{8}$$

Valoarea lui $\bar{p}_z$ se mai poate determina și din relația

$$\bar{p}_z = h_z\,gs. \tag{9}$$

Scanned with OKEN Scanner

Din această expresie și ținînd seama de relația (8) se poate calcula înălțimea coloanei de mercur, corespunzătoare tensiunii retroactive [2]

$$h_z = \frac{p_z}{gs} = \frac{3.1}{\overline{m}^{1/3}\, t^{1/3}}, \tag{10}$$

unde pentru tensiunea superficială a mercurului a fost luată valoarea de 400 dine cm^{-1}, iar pentru greutatea specifică a mercurului valoarea de 13,55 g cm^{-3}. Dacă se exprimă viteza de scurgere în mg/s și t_1 în s, se obține valoarea h_z în cm. Pentru majoritatea capilarelor viteza de scurgere este 1—2 mg/s și timpul de picurare de 3 s, astfel că valoarea lui h_z este cuprinsă între 2,1 și 1,7 cm.

Valoarea medie a vitezei de scurgere, $\overline{m}$, este proporțională cu înălțimea corectată a coloanei de mercur, h, (v. ecuațiile (1) și (2))

$$\overline{m} = k'\, h, \tag{11}$$

unde $h = h_c - h_z$, în care h_c este înălțimea coloanei de mercur măsurată de la vîrful capilarei pînă la nivelul mercurului din rezervor și h_z este înălțimea corespunzătoare tensiunii retroactive.

Luînd în considerare ecuația (I,8)

$$w = m \cdot t_1 = 2\,\pi\, r_c\, \gamma,$$

produsul $m \cdot t_1$ trebuie să fie constant la o tensiune superficială constantă, astfel că timpul de picurare t_1 este invers proporțional cu înălțimea corectată a rezervorului de mercur

$$t_1 = k'' \frac{1}{h}. \tag{12}$$

Din aceste relații rezultă că și produsul $(\overline{m}\, t_1)^{1/3}$ trebuie să fie constant și independent de valoarea lui h, astfel încît termenul de corecție pentru tensiunea retroactivă a capilarei date este de asemenea independent de h.

Viteza medie de scurgere, $\overline{m}$, este practic independentă de mediu (tabela) și de potențialul electrodului. Din ecuația (3) sau ecuația (8) reiese însă clar că valoarea ei depinde de tensiunea superficială, care apare în termenul pentru tensiunea retroactivă. În soluțiile apoase însă, unde diferențele între valorile tensiunii superficiale γ sînt mici, variația vitezei de scurgere este neglijabilă; această influență se manifestă abia în măsurarea vitezei medii de scurgere în aer și în soluție, cînd valoarea $\overline{m}$ obținută în aer pentru diferite capilare este cel mult cu 3,5% mai mare decît valoarea obținută în soluții apoase [3].

Scanned with OKEN Scanner

Timpul de picurare depinde de mediul în care picură mercurul (tabela) şi de potenţial (dependenţa timpului de picurare de potenţialul electrodului de mercur picător este dată de parabola electrocapilară).

Tabelă

Dependenţa vitezei de scurgere şi a timpului de picurare de mediu, $t = 25°C$, $h = 21{,}8$ cm (după I.M. Kolthoff şi J. J. Lingane [4])

Mediu	t_1 s	m mg/s
H_2O	3,20	2,69
KCl 0,5 N	3,0	2,65
KI 0,1 N	2,39	2,64
aer	20,10	2,64

Timpul de picurare poate fi uşor determinat cu ajutorul cronometrului, prin măsurarea timpului corespunzător scurgerii unui număr mai mare de picături (10—50). Prin împărţirea acestui timp la numărul picăturilor se obţine valoarea timpului de picurare t_1.

Experimental, poate fi determinată fie viteza de scurgere independentă de tensiunea retroactivă (notată prin m_h), fie viteza medie de scurgere ($\overline{m}$).

Valoarea vitezei de scurgere independentă de tensiunea retroactivă se obţine astfel: electrodul de mercur picător se introduce într-o cantitate cîntărită de mercur, unde se menţine un anumit timp (20—30 min) după care se scoate şi se cîntăreşte din nou. Creşterea în greutate împărţită la timpul cît a durat scurgerea mercurului din capilară dă valoarea m_h.

Viteza medie de scurgere $\overline{m}$ se determină foarte uşor în modul următor: mercurul este lăsat să picure un anumit timp din capilară într-un mediu dat, după care se usucă şi se cîntăreşte. Scăderea în greutate a mercurului împărţită la numărul de secunde dă viteza medie de scurgere într-un mediu dat. Deoarece în polarografie se măsoară de cele mai multe ori curenţii mijlocii, se preferă să se determine viteza medie de scurgere. J. J. Lingane [5] recomandă pentru determinarea vitezei medii de scurgere un aparat simplu, format dintr-o capilară de sticlă gradată, în care prin partea superioară, lărgită, picură mercurul din capilara de determinat un anumit interval de timp; volumul mercurului se măsoară cu ajutorul gradaţiei. Această metodă poate fi încă accelerată prin înregistrarea automată a intervalului de timp J. J. Lingane [6], W. Furness [7].

În unele cazuri — în general foarte rare, în polarografie este necesar să se cunoască valoarea instantanee a vitezei de scurgere la diferite momente de creştere a picăturii m_t (de exemplu la studiul curbelor variaţiei intensităţii curentului în funcţie de timp, la picături în parte). Valoarea

Scanned with OKEN Scanner

ei poate fi calculată din viteza de scurgere, m_h, care poate fi determinată uşor pe cale experimentală. Viteza de scurgere instantanee poate fi obţinută cu ajutorul ecuaţiilor (1), (2), (9), (11)

$$m_t = k'h = k'(h_c - h_z) = \frac{k}{gs}(h_c - h_z). \tag{13}$$

Pentru h_z a fost dată relaţia rezultată din relaţiile (3) şi (9)

$$h_z = \frac{2\gamma}{g\,s\,r_p}. \tag{14}$$

Raza picăturii poate fi exprimată în orice moment prin viteza de scurgere (m_t) şi timp (din ecuaţia (5)). Din ecuaţiile (5) şi (14) rezultă

$$h_z = k_2\,\gamma\,m_t^{-1/3}\,t^{-1/3}, \tag{15}$$

în care constanta k_2 reuneşte toate constantele independente de capilară, după A. A. V l č e k [8]; la 20°C ea are valoarea

$$k_2 = 5{,}788.10^{-4}\ \mathrm{cm^2\ s^2\ g^{-2/3}}.$$

În sfîrşit, introducînd în ecuaţia (13) valoarea lui h_z din ecuaţia (15) se obţine expresia pentru viteza de scurgere instantanee în timpul t

$$m_t = Kh_c - K\,\gamma\,k_2\,m_t^{-1/3}\,t^{-1/3}. \tag{16}$$

Primul termen din partea dreaptă a acestei relaţii nu depinde nici de timp şi nici de compoziţia soluţiei şi exprimă viteza de scurgere m_h fără să se ţină seama de tensiunea retroactivă p_z, cum este în cazul cînd mercurul picură direct în mercur ($K.h_c = m_h$). Constanta K nu depinde nici de timp şi nici de compoziţia soluţiei şi este mărimea caracteristică pentru capilara întrebuinţată. Termenul al doilea exprimă influenţa tensiunii retroactive asupra vitezei de scurgere. Mărimea acestui termen de corecţie depinde de tensiunea superficială, de viteza de scurgere instantanee, de timp şi de mărimea K. El are cea mai mare valoare la începutul formării picăturii, se micşorează repede, cu timpul apropiindu-se de valoarea m_h ; valoarea lui pentru o capilară dată se micşorează cu creşterea înălţimii coloanei de mercur.

Mărimea termenului de corecţie, atît pentru viteza de scurgere instantanee cît şi pentru cea medie, depinde de potenţial (deoarece tensiunea superficială depinde de potenţial). De aceea, pentru măsurările cele mai exacte este necesar să se ţină seamă de aceasta.

Dacă la calcularea vitezei de scurgere instantanee nu este cunoscută valoarea γ, atunci mărimea $k_2\gamma$ necesară în calcul, poate fi determinată

Scanned with OKEN Scanner

din mărimile $\overline{m}$ și m_h găsite experimental, cu ajutorul ecuației (rezultată din ecuația (16))

$$\overline{m} = m_h - \frac{3}{2} k_2 \gamma K \overline{m}^{-1/3} t_1^{-1/3}. \qquad (17)$$

Această ecuație poate fi de asemenea verificată experimental, spre deosebire de ecuația pentru viteza instantanee; concordanța este foarte bună.

Diferențele cele mai mici sînt în cazul capilarelor cu viteză de scurgere mare. În acest caz însă se produce o agitare a electrolitului în jurul picăturii, astfel încît asemenea capilare nu sînt potrivite pentru studiul fenomenelor electrodice. Experimental s-a demonstrat că cele mai potrivite sînt capilarele cu viteza de scurgere de aproximativ 2 mg/s.

Corecția dedusă pentru tensiunea retroactivă este aproximativă, ea este însă suficientă chiar și pentru cele mai precise măsurători polarografice. O deducere mai precisă a fost făcută de G. S. Smith [9], care arată că tensiunea retroactivă calculată cu o metodă asemănătoare este 8/9 din valoarea calculată după deducerea sa.

Pentru multe calcule este necesar să se cunoască mărimea suprafeței electrodului de mercur picător, pentru care este valabilă în fiecare moment a creșterii sale, expresia

$$q = 4\pi r_p^2 \qquad (18)$$

cu condiția ca picătura să prezinte forma sferică. Această condiție a formei sferice a picăturii este obligatorie, așa cum au demonstrat experimental Mac Nevin Balis [10] și, mai ales, G. S. Smith [9]. Acest autor a demonstrat prin înregistrare pe film, că picături de forme foarte apropiate sferei dau capilarele cu raza de 0,017 — 0,2 mm. Înlocuind raza picăturii în orice moment al creșterii ei, prin expresia din ecuația (5) se obține relația

$$q = 4\pi r_p^2 = 4\pi \left(\frac{3\, mt}{4\pi\, 13{,}55} \right)^{2/3} = 0{,}85\, m^{2/3} t^{2/3} \qquad (19)$$

(pentru densitatea mercurului s-a luat valoarea $s = 13{,}55$).

Pentru suprafața medie a electrodului de mercur picător este valabilă expresia

$$\bar{q} = \frac{1}{t_1} \int_0^{t_1} 0{,}85\, m^{2/3} t^{2/3}\, dt = \frac{3}{5} 0{,}85\, m^{2/3} t_1^{2/3} = 0{,}51\, m^{2/3} t_1^{2/3}. \qquad (20)$$

Dacă se cunosc constantele capilarei, m și t_1, se poate determina cu ușurință suprafața medie a picăturii sau suprafața ei instantanee pentru un timp dat. Dacă se exprimă m în g/s și t_1 în s se obține valoarea suprafeței exprimată în cm^2.

Scanned with OKEN Scanner

REGLAREA MECANICĂ A TIMPULUI DE PICURARE

Avînd în vedere că produsul mt_1 este constant şi independent de înălţimea coloanei de mercur, nu se poate ca la o capilară dată să se schimbe, independent, viteza de scurgere şi timpul de picurare. Astfel, de exemplu, prin mărirea înălţimii coloanei de mercur creşte viteza de scurgere, dar în acelaşi timp, indirect şi proporţional, se micşorează timpul de picurare (v. ecuaţiile (11) şi (12)). În unele cazuri, de exemplu la studiul calităţilor curenţilor polarografici şi a curbelor variaţiei intensităţii curentului în funcţie de potenţialul electrodului picător, este necesar să se schimbe independent viteza de scurgere şi timpul de picurare. Aceasta se poate realiza uşor, aşa cum au arătat pentru prima dată, în anul 1948, V. Čermák şi V. Hanuš [11] cu ajutorul unui ciocănaş electromagnetic. Prin lovituri uşoare aplicate pe capilara de sticlă sau, mai bine, pe tubul de cauciuc, menţinînd constantă înălţimea rezervorului de mercur, adică la o viteză de scurgere practic constantă (se produce o mică micşorare a vitezei de tensiune retroactivă), se schimbă timpul de picurare (de exemplu, de la 0,2 la 10 s). Sau se poate menţine constant timpul de picurare prin intervenţii mecanice şi se schimbă viteza de scurgere prin variaţia înălţimii rezervorului. Instalaţii bazate pe principiu asemănător au fost descrise mai tîrziu şi de alţi autori, de exemplu, de V. A. Ţimmergakl [12], P. N. Terescenko [13], E. M. Skobeţ şi N. I. Kaveţschi [14]. Alte metode au fost întrebuinţate de S. Stankoviansky [15], care obţine o picurare potrivită printr-un culegător fin de sticlă pus în mişcare cu ajutorul unui electromotor sau de O. Nesvadba [16], care utilizează pentru detaşarea picăturilor, presiunea unui gaz, care într-un anumit moment măreşte presiunea hidrostatică. Reglarea timpului de picurare cu ajutorul bulelor de gaz aduse printr-un tubuşor la vîrful capilarei, propusă de A. Trifonov [17], aduc complicaţii considerabile în studiul fenomenelor electrodice, deoarece se ajunge la o convexitate în jurul electrodului picător.

ELECTROZI PICĂTORI SPECIALI

În polarografie a fost utilizată capilara numai în poziţia verticală. T. Smolér [18] a arătat însă că atît pentru cercetarea teoretică cît şi pentru practica analitică, este foarte potrivită capilara orizontală (figura 1). Cu ajutorul acestei capilare se poate ajunge la timpuri de picurare considerabil mai mici, în comparaţie cu capilara verticală la aceeaşi viteză de scurgere, deoarece cu creşterea unghiului de înclinare din poziţia verticală

Scanned with OKEN Scanner

timpul de picurare se micşorează şi devine cel mai mic sub unghiul de 90° ceea ce este cazul capilarei orizontale.

Prin aceasta s-a răsturnat şi afirmarea lui K o l t h o f f [19], anume că electrodul de mercur picător trebuie să fie în poziţia verticală cu precizia de ± 3%, altfel picurarea este neregulată.

Pentru a se obţine curenţi electrolitici mai mari au fost introduşi electrozi multipli [20], [21], adică mai multe capilare legate de un singur rezervor de mercur, prin aceasta urmărindu-se mărirea sensibilităţii metodei polarografice. Acest avantaj nu există în realitate, deoarece concomitent se măreşte şi curentul de capacitate; ori, sensibilitatea polarografiei depinde de raportul între curentul electrolitic şi curentul de capacitate. În afară de aceasta, curbele obţinute în acest mod, după C. E. B r i c k e r şi N. H. F u r m a n [22] au neregularităţi considerabile, care însă pot fi eliminate prin sincronizarea artificială a picăturilor, aşa cum a arătat S. S t a n k o v i a n s k y [15].

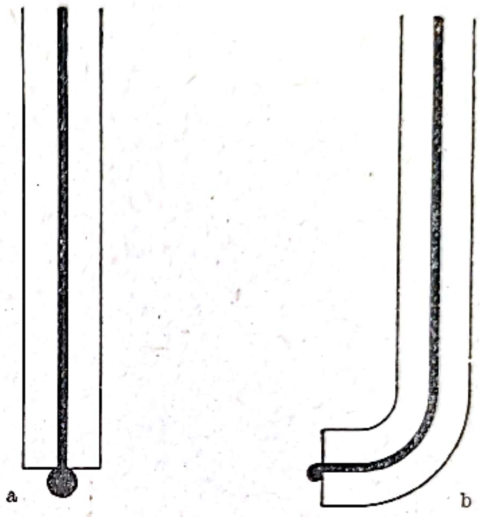


Fig. 1. — Capilare.
a — capilară verticală; *b* — capilară orzontală.

J. R. R. R i c h e s [23] recomandă în acelaşi scop folosirea capilarei cu lumenul lărgit la vîrf, obţinînd astfel mărirea vitezei de scurgere, fără creşterea concomitentă a timpului de picurare, cum se întîmplă de obicei la capilarele obişnuite. Dar şi în acest caz se produce o mărire supărătoare a curentului de capacitate.

Pentru determinările polarografice în soluţiile mobile, se folosesc capilare care au adesea vîrful apărat de un înveliş (W. H. J u r a [24]) sau printr-o construcţie potrivită a vasului (D. M. M i l l e r [25]).

După cum a fost menţionat la început, capilara se leagă de obicei de rezervor cu ajutorul unui tub de cauciuc. În unele cazuri însă, este necesar să se elimine contactul mercurului cu cauciucul. Sînt descrise o serie de dispozitive, în care legătura capilarei cu rezervorul de mercur se face numai din sticlă [26], [27], [28], [29] sau legătura de cauciuc este redusă la minim [30], [31], sau se folosesc dispozitive pentru menţinerea presiunii coloanei de mercur constantă [30], [32].

Deoarece pătrunderea soluţiei în interiorul capilarei este de multe ori cauza neregularităţilor pe curbele polarografice, M. v. S t a c h e l b e r g şi V. T o o m e [33] recomandă pentru împiedicarea ei acoperirea interiorului capilarei cu un strat de silicon.

Scanned with OKEN Scanner

2.2. ELECTRODUL DE MERCUR CURGĂTOR

Electrodul de mercur curgător care a fost întrebuinţat pentru prima dată de J. Heyrovský [34], [35] pentru cercetările oscilografice, s-a arătat însă a fi potrivit şi pentru studiul polarografic al fenomenelor electrodice.

În dispozitivul lui J. Heyrovský (figura 2) vîna (coloana) de mercur curge oblic (sub un unghi de aproximativ 45°) faţă de nivelul

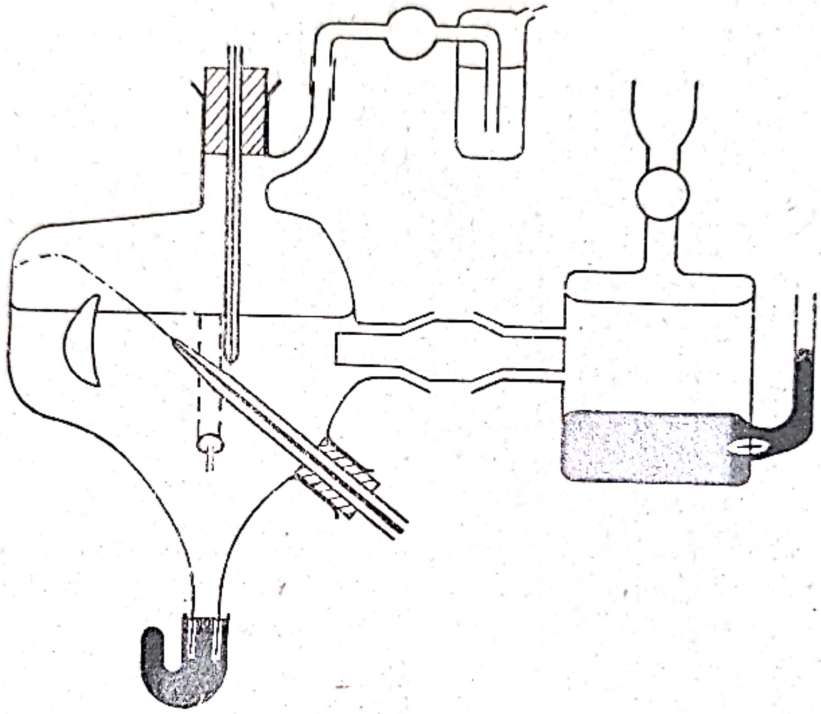


Fig. 2. — Electrod curgător împreună cu vasul electrolitic.

suprafeţei mercurului. Coloana continuă de mercur se dispersează în picături separate în afara soluţiei. Electrodul curgător vertical îndreptat în jos a fost întrebuinţat pentru prima dată de A. Rius, J. Llopis Mari [36], mai tîrziu de J. Koryta [37]. Are însă dezavantajul că lungimea coloanei continue de mercur depinde de viteza de scurgere a mercurului şi în afară de aceasta de tensiunea superficială a mercurului, care variază cu potenţialul electrodului. Cu dispozitivul lui J. Heyrovský [34] se poate obţine o lungime a coloanei constantă pentru toate potenţialele şi vitezele de scurgere şi prin aceasta, o suprafaţă constantă.

Considerînd constantă grosimea coloanei de mercur, suprafaţa electrodului poate fi considerată egală cu suprafaţa q, netedă a unui cilindru

$$q = 2\ \pi\ r_c\ l, \tag{21}$$

în care r_c este raza vîrfului capilarei şi l lungimea coloanei de la vîrful

capilarei pînă la nivelul soluției pentru electrozii oblici, în sus, iar la electrozii curgători verticali, în jos, pînă la locul unde coloana continuă de mercur începe să se disperseze în picături. Ambele mărimi pot fi măsurate experimental.

Viteza de scurgere m (în g/s) se determină din relația (37)

$$m = v \pi r_c^2 s, \tag{22}$$

unde

v — viteza mișcării mercurului;

s — densitatea mercurului;

t — timpul cît suprafața mercurului vine în contact cu soluția este dat de raportul (37)

$$t = \frac{l}{v} = \frac{\pi l r_c^2 s}{m}, \tag{23}$$

și este pentru electrozii curgători obișnuiți de ordinul 10^{-2} pînă la 10^{-3} s, în timp ce viteza de scurgere este de cele mai multe ori de peste 100 ori mai mare (în jurul lui 0,2 g/s) decît la electrodul de mercur picător. Viteza de scurgere nu este direct proporțională cu înălțimea rezervorului; la înălțimi mai mari ale rezervorului viteza de scurgere este puțin mai mică decît cere proporționalitatea directă a vitezei de scurgere față de înălțimea rezervorului.

J. R. Weaver și R. W. Parry [38] au studiat detailat electrodu curgător din dispozitivul lui Heyrovský și au constatat că se schimbă puțin grosimea coloanei cu distanța de la electrod și că viteza mișcăriil v nu este constantă, așa încît relațiile date pot fi considerate ca valabile pentru electrodul curgător ideal. Aceste deviații nu sînt însă prea mari.

În cercetarea polarografică cu ajutorul electrodului curgător, avînd în vedere curentul electrolitic mare ce traversează celula electrolitică (de ordinul 10^{-3}A), electrodul de calomel cît și cel de sulfat mercuros nu sînt potriviți ca electrozi de referință, deoarece se polarizează cu ușurință, mai ales dacă sînt întrebuințați ca anod. Ca electrozi nepolarizabili s-au dovedit electrodul de amalgam de 2% cadmiu [37] cu o suprafață de aproximativ 12 cm², în soluție saturată de sulfat de cadmiu, sau electrodul de platină [39], [40], în soluție acidulată de sulfat feros și feric.

2.3. AVANTAJELE ELECTRODULUI DE MERCUR PICĂTOR

Cu toate că studiul polarizării la electrozii solizi este de mult timp cunoscut (astfel, de exemplu, W. Nernst și L. Glaser [41] au întrebuințat vîrful de platină) abia prin introducerea electrodului de mercur picător de către Heyrovský s-au pus bazele științifice ale studiului

Scanned with OKEN Scanner

curbelor de polarizare şi ale proceselor electrochimice. Electrodul de mercur picător are mai multe avantaje faţă de electrozii solizi :

1. Picurarea absolut regulată a mercurului pur asigură efectuarea proceselor electrochimice pe o suprafaţă continuu reînnoită, curată, neatinsă de polarizaţia precedentă, aşa încît rezultatele obţinute sînt perfect reproductibile. Din cauza reînnoirii continue a suprafeţei, curentul nu mai este în funcţie de durata electrolizei şi curba variaţiei intensităţii curentului cu tensiunea rămîne aceeaşi dacă se înregistrează la o tensiune ascendentă sau descendentă, mai repede sau mai lent.

2. Supratensiunea mare a hidrogenului pe mercur (mai mare decît 1 V) face posibilă obţinerea de potenţiale foarte negative, fără a împiedica descărcarea ionilor de sodiu; astfel, este posibilă înregistrarea curbelor polarografice ale ionilor metalelor alcaline fără eliminarea hidrogenului. Mercurul din electrodul de mercur picător se poate înlocui cu amalgame diluate, ceea ce permite să se studieze fenomenele ce se petrec la dizolvarea anodică a metalelor mai puţin nobile.

3. Avînd în vedere comportarea electrochimică nobilă a mercurului la electrodul de mercur picător, se pot obţine şi potenţiale pozitive. De asemenea serveşte ca electrod red-ox neatacabil la studiul sistemului de oxido-reducere. Spre deosebire de alţi electrozi, electrodul de mercur picător, datorită reînnoirii continue a suprafeţei mercurului nu este supus pasivităţii sau otrăvirii.

4. La electroliza cu electrodul de mercur picător se elimină o cantitate foarte mică de substanţă, neglijabilă (numai în jurul electrodului picător) aşa încît curbele polarografice ale variaţiei intensităţii curentului în funcţie de tensiune sînt reproductibile. Cu o capilară trasă foarte subţire se poate studia electroliza în volume foarte mici (0,01 — 0,005 ml), acest fapt fiind foarte important în microanaliză.

Cu electrodul de mercur picător pot fi studiate fenomenele electrodice care se petrec în soluţiile apoase în intervalele de potenţial de la + 0,4 la —2,6 V, în cele neapoase pînă la —3,0 V (de exemplu în amestec apos de dioxan) faţă de electrodul normal de calomel. La potenţiale mai pozitive decît +0,4V se ajunge la dizolvarea anodică a mercurului şi la potenţiale mai negative decît —2,6 V, eventual —3,0 V, la descompunerea apei sau a dizolvantului întrebuinţat.

2.4. AVANTAJELE ELECTRODULUI DE MERCUR CURGĂTOR

Electrodul de mercur curgător prezintă în esenţă aceleaşi avantaje ca şi electrodul de mercur picător, rezumate mai sus. În timp ce cu electrodul de mercur picător, pe curbele variaţiei intensităţii curentului cu

Scanned with OKEN Scanner

tensiunea aplicată se pot observa oscilații, cauzate de creșterea picăturii, curbele obținute cu electrodul de mercur curgător sînt fără oscilații, fiindcă suprafața cilindrului reprezentînd mercurul care curge este constantă. De aceea, acest electrod a fost introdus în polarografie pentru prima dată în oscilografia cu curent mediu impus, unde curbele pe diafragma oscilografului sînt continue, spre deosebire de cele obținute cu electrodul de mercur picător. Reînnoirea suprafeței este foarte rapidă, durata contactului suprafeței mercurului cu soluția este foarte scurtă ($10^{-2} \div 10^{-3}$ s) acest fapt fiind uneori avantajos în studiul polarografic al unor reacții chimice ce precedă anumite fenomene care nu au timp să se manifeste la electrodul de mercur curgător, spre deosebire de cel picător. Pentru aceasta, studiul fenomenelor cu ajutorul electrodului de mercur curgător este o completare potrivită a studiului fenomenelor ce se petrec la electrodul de mercur picător. Fără îndoială, pentru electrodul de mercur curgător nu este valabil în întregime punctul 4 din aliniatul precedent, deoarece datorită suprafeței mari a electrodului curgător trebuie să se întrebuințeze un volum mai mare (cel puțin 5 ml).

În concluzie, se poate sublinia că folosind electrozi solizi, cu nici unul dintre ei nu se pot obține rezultate atît de fidele ca cele obținute cu electrozii capilari de mercur prin reînnoirea suprafeței. Nu numai că la întrebuințarea altor metale decît mercurul materialul utilizat trebuie să fie pur, sau sînt necesare dispozitive complicate pentru rotația sau vibrația electrozilor, dar se produce o variație a polarizării în funcție de timp, au loc o serie întreagă de neregularități accidentale și la marea majoritate a metalelor, afară de mercur, eliminarea hidrogenului se produce la potențiale mult mai pozitive etc. Curbele obținute sînt în funcție de sensul aplicării tensiunii, adică dacă polarizarea se face de la valori mai mici spre valori mai mari de tensiune sau invers. La repetarea experienței este adeseori necesară curățirea suprafeței electrodului de produsele electrolizei.

BIBLIOGRAFIE

1. B. KUČERA, Am. Phys., *11*, 529 (1903).
2. I. M. KOLTHOFF, J. J. LINGANE, *Polarography I. Interscience*, New York, 1952, 79.
3. — *Polarography I. Interscience*, New York, 1952, 84.
4. — Chem. Revs., *24*, 1 (1939).
5. J. J. LINGANE, Ind. Eng. Chem., Anal., Ed. *14*, 655 (1942).
6. — Ind. Eng. Chem., Anal., Ed. *16*, 329 (1944).
7. W. FURNESS, Analyst, *76*, 178 (1951).
8. A. A. VLČEK, Chem. Listy, *47*, 1440 (1953).
9. G. S. SMITH, Trans. Faraday Soc., *47*, 63 (1951).

Scanned with OKEN Scanner

10. MAC NEVIN BALIS, J. Am. Chem. Soc., *65*, 660 (1943).
11. V. ČERMÁK, V. HANUŠ, Csl. brevet declarat sub nr. 3181—48 din 22/X. 1948; v. J. HEYROVSKÝ, Chem. Listy, *43*, 149 (1949).
12. V. A. ŢIMMERGAKL, Zavod. Lab., *15*, 1370 (1949).
13. P. N. TERESCENKO, Zavod. Lab., *14*, 1319 (1948).
14. E. M. SKOBET, N. I. KAVETSCHI, Zavod. Lab., *15*, 1299 (1949).
15. S. STANKOVIANSKY, Chem. Zvesti, *2*, 133 (1948); Collection, *15*, 734 (1950).
16. O. NESVADBA, Collection, *15*, 751 (1950).
17. A. TRIFONOV, Chem. Zvesti, *8*, 751 (1954).
18. I. SMOLÉR, Chem. Listy, *47*, 1667 (1953); Collection, *19*, 238 (1954).
19. I. M. KOLTHOFF, J. J. LINGANE, *Polaropraphy I. Interscience*, New York, 1952, 353.
20. J. MC GILVERY, R. C. HAWKINS, H. G. THODE, Can. J. Research., *25B*, 132 (1947).
21. T. DE VRIES, W. S. BARNHARDT, Anal. Chem., *19*, 934 (1947).
22. C. E. BRICKER, N. H. FURMAN, Anal. Chem., *20*, 1123 (1948).
23. J. R. R. RICHES, Nature, *157*, 520 (1946).
24. W. H. JURA, Anal. Chem., *26*, 121 (1954).
25. D. M. MILLER, Can. J. Chem., *33*, 1184 (1955).
26. H. W. HODGSON, J. M. GLOVER, Analyst, *76*, 380 (1951).
27. A. EICHLER, Anal. Chem., *135*, 276 (1952).
28. D. JENTSCH, Chem. Techn., *6*, 221 (1954).
29. J. DVOŘÁK, Chem. Listy, *47*, 969 (1953); Collection, *19*, 39 (1954).
30. F. H. MÜLLER, Ind. Eng. Chem., Anal., Ed. *12*, 171 (1940).
31. R. C. MC REYNOLDS, Ind. Eng. Chem., Anal., Ed. *14*, 586 (1942).
32. A. LANGER, Ind. Eng. Chem., Anal., Ed. *13*, 794 (1941).
33. M. v. STACHELBERG, V. TOOME, Leybold Polar. Ber., *1*, 55 (1953).
34. J. HEYROVSKÝ, Chem. Listy, *40*, 222 (1946).
35. J. HEYROVSKÝ, F. ŠORM, J. FOREJT, Collection, *12*, 11 (1947).
36. A. RIUS, J. LLOPIS MARI, Anal. fis. y quim., *42*, 617 (1946).
37. J. KORYTA, Chem. Listy, *46*, 204 (1952); Collection, *19*, 433 (1954).
38. J. R. WEAVER, R. W. PARRY, J. Am. Chem. Soc., *76*, 6258 (1954); *78*, 5542 (1956).
39. J. KORYTA, Chem. Listy, *49*, 485 (1955); Collection, *20*, 1125 (1955).
40. J. KŮTA, Chem. Listy, *51*, 1274 (1957); Collection, *23*, 383 (1958).
41. V. NERNST, L. GLASER, Z. Elektrochem., *4*, 355, 373, 397 (1898).

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL III

CURENTUL DE CAPACITATE

Chiar dacă se îndepărtează din soluția de analizat ultimele urme de agenți de depolarizare (ioni metalici, oxigenul din aer etc.) se poate observa, întrebuințînd un galvanometru sensibil și folosind capilare obișnuite, că curentul mediu crește aproape liniar cu tensiunea aplicată și la tensiunea de 1 V, atinge valoarea 1.10^{-7} A. La măsurătorile polarografice se întrebuințează de cele mai multe ori galvanometrul cu oglindă sistemul D e s p r è z - d ' A r s o n v a l cu o perioadă lungă de oscilație (4 ÷ 8 s) și cu o sensibilitate de ordinul 10^{-9} A/mm.m care înregistrează valorile curentului mediu.

Așa cum s-a arătat mai înainte, tensiunea aplicată este valabilă numai pentru electrodul de mercur picător pentru care este valabil raportul (I, 14) $E_k = -E_a$. Pentru ca picătura să se încarce la acest potențial, este necesar să i se dea în acest scop, o anumită cantitate de electricitate, spre a se forma stratul dublu electric la interfaza mercur-soluție. După căderea picăturii, procesul se repetă. Stratul dublu electric presupus are un strat de sarcini la suprafața metalică a electrodului, iar al doilea strat în imediata apropiere a electrodului în soluție, strat care este format din ioni cu sarcini de semn contrar celor care formează stratul de mercur; aceștia se pot apropia de electrod pînă la distanța dimensiunilor lor; stratul dublu electric se comportă deci ca un condensator. Pentru încărcarea picăturii la un anumit potențial este nevoie de un anumit curent; acesta nu este legat de fenomenele electrochimice, ci se comportă după legile lui Faraday din care cauză se numește curent *nefaradayc*, sau *de capacitate* sau *de condensator* sau *de încărcare*.

La electrozii staționari curentul de capacitate este practic egal cu zero. Aproape imediat după introducerea lor în circuit se scurge o cantitate de electricitate neglijabilă, necesară formării stratului dublu care, în acest caz, este stabil, deoarece nu se ajunge la reînnoirea suprafeței și deci nu

Scanned with OKEN Scanner

este necesar să fie format din nou. La electrozii de mercur picători, fiecare picătură trebuie să se încarce la un potenţial anumit, din care cauză are loc trecerea continuă a curentului de capacitate (de ordinul 10^{-7} A/V) a cărui mărime este în funcţie de viteza de reînnoire a suprafeţei. La electrozii de mercur curgători, unde viteza de reînnoire a suprafeţei este enormă, curentul de capacitate atinge valori enorme de ordinul 10^{-4} A/V.

Expresia pentru mărimea curentului de capacitate pentru electrodul de mercur picător a fost dedusă de D. Ilkovič [1], în anul 1936.

Pentru curentul de capacitate, i_c, este valabil raportul

$$i_c = \frac{dQ}{dt} = V^* \frac{d\mathscr{C}}{dt}, \tag{1}$$

în care

Q — sarcina electrică;
V^* — potenţialul electrodului faţă de zero electrocapilar;
$\mathscr{C}$ — capacitatea electrodului, care variază cu creşterea picăturii.

Dacă se introduce noţiunea de capacitate specifică, $\mathscr{C}'$, care este capacitatea pe 1 cm², atunci $\mathscr{C} = \mathscr{C}'.q$, unde q este suprafaţa instantanee a electrodului de mercur picător, pentru care $q = 0{,}85\, m^{2/3} t^{2/3}$ (v. ecuaţia I, 19). În acest caz expresia pentru curentul de capacitate devine

$$i_c = V^* \mathscr{C}' \frac{dq}{dt} = \frac{2}{3} 0{,}85\, V^* \mathscr{C}'\, m^{2/3} t^{-1/3}. \tag{2}$$

Din această ecuaţie rezultă că, la un potenţial constant, curentul de capacitate instantaneu atinge valorile maxime la începutul formării picăturii (teoretic ar trebui ca la $t = 0$, el să fie infinit de mare) şi are valoarea minimă la sfîrşitul existenţei picăturii (figura 1).

Variaţia curentului de capacitate în funcţie de timp, la fiecare picătură în parte, poate fi măsurată fie cu galvanometrul cu fir (durata oscilaţiei 0,02 sau 0,01 s) fie cu oscilograful. Curbele obţinute pentru curentul instantaneu în funcţie de timp (aşa-numite curbe $i - t$) sînt date de parabola $i = k\, t^{-1/3}$. Deoarece în polarografie se întrebuinţează galvanometrul cu perioadă de oscilaţie (aproximativ de 8 s), se înregistrează doar curentul de capacitate mediu, $\bar{i}_c$, pentru care este valabilă expresia

$$\bar{i}_c = \frac{1}{t_1} \int_0^{t_1} i_c = 0{,}85\, V^* \mathscr{C}'\, m^{2/3} t_1^{-1/3} \tag{3}$$

unde t_1 reprezintă timpul de picurare.

Scanned with OKEN Scanner

Comparînd valorile pentru curentul de capacitate instantaneu de la sfîrşitul duratei picăturii $(i_c)_{min}$ din ecuaţia (2) cu curentul de capacitate mediu din ecuaţia (3), se obţine

$$\bar{i}_c = \frac{3}{2}(i_c)_{min}. \tag{4}$$

Din această expresie rezultă că curentul de capacitate mediu este egal cu $\frac{3}{2}$ din curentul de capacitate instantaneu minim (puţin înainte de picurare, v. figura 1). După ecuaţia (3) curentul de capacitate mediu, la un potenţial constant, depinde de viteza de scurgere m şi de timpul de picurare t_1. Deoarece viteza de scurgere este direct proporţională cu timpul de picurare şi invers proporţională cu înălţimea rezervorului, h, dependenţa curentului de capacitate mediu de înălţimea rezervorului (pentru $V^* = \text{const}$) este dată de ecuaţia

$$\bar{i}_c = \text{const}\ V^* h, \tag{5}$$

care arată că curentul de capacitate mediu este direct proporţional cu înălţimea rezervorului.

Din mersul curbelor electrocapilare reiese că la maximul ei (zero electrocapilar), unde suprafaţa electrodului de mercur picător nu este încărcată şi deci unde nu există stratul dublu electric, curentul de capacitate va fi egal cu zero. La potenţiale mai pozitive decît zero electrocapilar (— 0,56 V faţă de electrodul normal de calomel, valoarea lui depinde fără îndoială de compoziţia soluţiei), suprafaţa picăturii este încărcată pozitiv şi curentul de capacitate merge de la electrodul picător la electrodul de referinţă; el se numeşte *curent de capacitate anodic* şi se notează cu semnul minus (—).

La potenţiale mai negative decît — 0,56 V, suprafaţa picăturii este încărcată negativ şi curentul de capacitate merge de la electrodul de referinţă spre cel picător; el se numeşte *curent de capacitate catodic* şi se notează cu semnul plus (+) (v. figura 1 şi 2). Curentul de capacitate mediu, la fel ca şi curenţii electrolitici, produce pe curbele polarografice oscilaţii. Oscilaţiile pentru curentul anodic au forma *u*, iar cele de la potenţiale mai negative decît zero electrocapilar trec la forma *n*. În jurul maximului curbei electrocapilare, oscilaţia dispare, deoarece pentru încărcarea picăturii nu este nevoie de curent. Din ecuaţia (3) se poate calcula valoarea curentului de capacitate mediu, care poate fi apoi comparată cu valoarea găsită experimental. Pentru demonstraţie se dă un exemplu concret. Într-o soluţie de KCl 0,1 N s-a măsurat viteza de scurgere $m = 1$ mg/s, timpul

Scanned with OKEN Scanner

de picurare $t_1 = 1$s şi capacitatea specifică (măsurată cu ajutorul altei metode) $\mathscr{C}' = 20.\ 10^{-6}$ F. La potenţialul electrodului de mercur picător $E = 1{,}56$ V (faţă de electrodul normal de calomel) curentul va fi $\overline{i_c} = 0{,}85.20.10^{-6}\,(-1{,}56 + 0{,}56)\,(1.10^{-3})^{2/3}\,(1)^{-1/3} = 1{,}7.10^{-7}$ A; şi această valoare a fost găsită experimental. Trebuie amintit că în ecuaţia pentru curentul de capacitate este nevoie să se indice potenţialul corespunzător pentru zero electrocapilar pentru mediul dat (însemnat prin V^*).

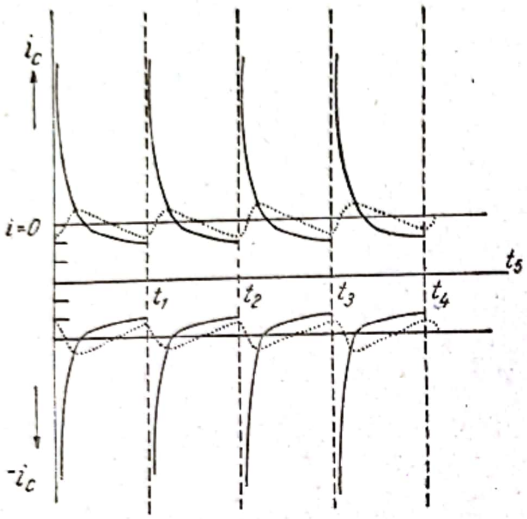


Fig. 1. — Reprezentarea schematică a curentului instantaneu şi mijlociu de capacitate.

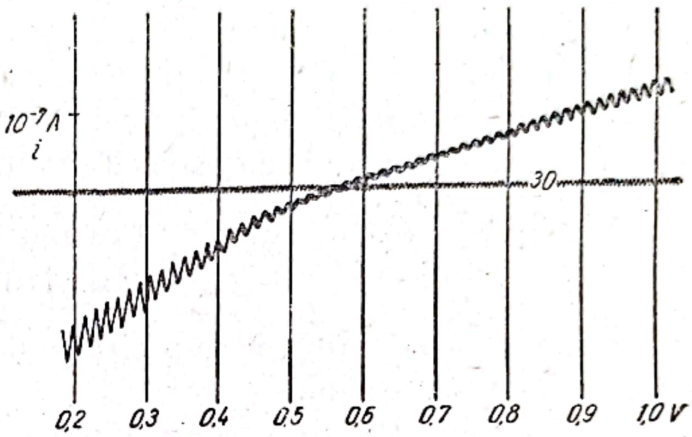


Fig. 2. — Curentul de capacitate în KCl 0,1 N la o sensibilitate maximă a galvanometrului.

Din figura 2 reiese că la curba curentului de capacitate mediu în funcţie de potenţial sînt două ascensiuni verticale diferite, cauzate de două valori diferite ale capacităţii specifice. Din ecuaţia (3) reiese că valoarea capacităţii specifice $\mathscr{C}'$, este dată de raportul $\frac{d\overline{i_c}}{dV^*}$ împărţit şi prin creşterea relativă medie a suprafeţei, ceea ce reprezintă expresia $\frac{d\overline{q}}{dt}$. La potenţiale mai pozitive decît zero electrocapilar, o parte a stratului electric este format de anionii din soluţie; la anionii deformabili (polari) capacitatea specifică este mai mare decît capacitatea stratului dublu electric, format de cationi la potenţiale mai negative decît zero electrocapilar.

D. Ilkovič [1] a măsurat foarte precis valorile capacităţilor specifice în soluţie de KCl 0,1 N la electrodul de mercur picător, din care au fost îndepărtate ultimele urme de oxigen şi de depolarizant. A înregistrat cu ajutorul galvanometrului cu coardă curbele potenţialului electrodului de mercur picător în funcţie de timp, la o polarizare anodică

Scanned with OKEN Scanner

şi catodică, cu un curent constant (ca electrod nepolarizabil a întrebuinţat electrodul de calomel 0,1 N).

Atît timp cît circuitul a fost deschis, prin urmare nu s-a aplicat nici o forţă electromotoare exterioară, potenţialul picăturii de mercur a coincis practic cu potenţialul la care mercurul are sarcina zero, adică cu potenţialul zero electrocapilar şi a variat numai puţin în timpul creşterii picăturii (figura 3, curba *a*). La polarizarea anodică cu un curent constant,

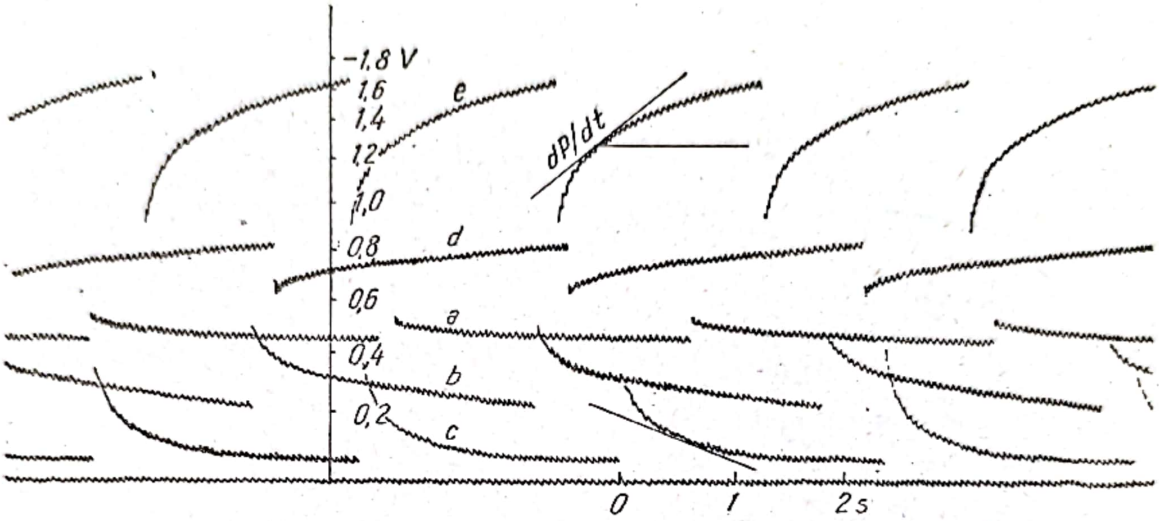


Fig. 3. — Variaţia potenţialului electrodului de mercur picător cu timpul la polarizaţia cu un curent constant.
a — circuit deschis; *b* — polarizaţia anodică; *c* — polarizaţia catodică.

potenţialul electrodului picător devine mai pozitiv, în funcţie de creşterea timpului (figura 3, curba *b*), iar la polarizarea catodică devine mai negativ prin creşterea picăturii (figura 3, curba *c*). Aceste experienţe confirmă interpretarea că stratul dublu electric îşi schimbă semnul la zero electrocapilar, unde stratul dublu electric nu există.

D. I l k o v i č a determinat capacitatea specifică din ecuaţia

$$Q = \mathscr{C}' q E \quad \text{sau} \quad \frac{dQ}{dt} = \mathscr{C}' \left(q \frac{dE}{dt} + E \frac{dq}{dt} \right).$$

Coeficientul $\frac{dE}{dt}$ a fost determinat din curbele reprezentînd potenţialul electrodului picător în funcţie de timp şi $\frac{dq}{dt}$ a fost calculat din greutatea picăturilor.

Capacitatea specifică în soluţie de KCl 0,1 N este în partea catodică 22,3 μF/cm² (la valoarea potenţialului $E = -1{,}3$ V faţă de electrodul normal de calomel), iar în partea anodică 42,2 μ F/cm² (la $E = -0{,}18$ V).

Scanned with OKEN Scanner

Aceste valori coincid cu cele găsite de J. St. L. Philpot [2] prin măsurători şi anume 21,8 şi 48,8 μF/cm². Valorile capacităţilor specifice obţinute prin coeficienţii unghiulari pentru mersul curentului de capacitate mediu în funcţie de potenţial sînt de asemenea apropiate de aceste valori.

Capacitatea stratului dublu electric deci şi curentul de capacitate (v.. ecuaţia (3)), depinde de natura ionilor şi a altor substanţe eventual prezente în soluţie.

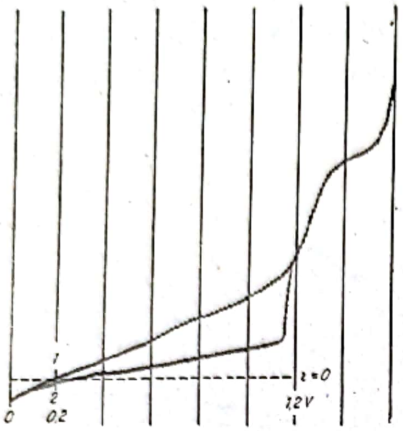


Fig. 4. — Variaţia curentului de capacitate prin adăugarea de piridină.
Curba 1 — pentru hidroxid de sodiu purificat de oxigen; 2 — după adăugare de 1% piridină; sensibilitatea 1/5.

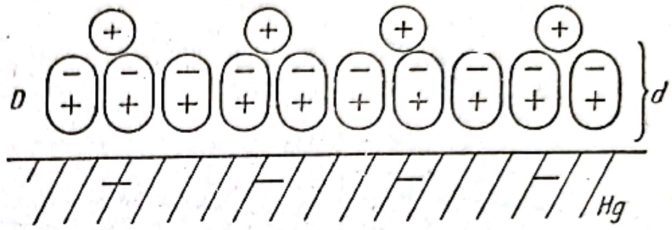


Fig. 5. — Schema filmului de adsorbţie a dipolilor piridinei.

Ionii superficial activi, care se adsorb puternic în interfaza mercur-soluţie, micşorează grosimea stratului dublu electric (capacitatea specifică a condensatorului plan este $\mathscr{C}' = \frac{\varepsilon}{4\pi d}$, unde ε este constanta dielectrică şi d este distanţa dintre plăci) şi prin aceasta creşte capacitatea lor. Formula pentru capacitatea condensatorului reprezintă dependenţa faţă de constanta dielectrică, aşa încît dacă se variază constanta dielectrică la interfază, variază şi constanta dielectrică a stratului dublu şi deci şi curentul de capacitate. Acest fenomen a fost observat pentru prima dată de J. Heyrovský [3]. Dacă se adaugă, de exemplu, piridină în soluţia de hidroxid de sodiu, se produce o descreştere a curentului de capacitate mediu într-un anumit domeniu al potenţialelor. Curba 1 de pe figura 4 reprezintă curentul de capacitate al soluţiei de hidroxid de sodiu, curba 2, după adăugare de piridină. Ascensiunea bruscă a curentului la potenţiale mai negative corespunde creşterii capacităţii electrice a stratului dublu. J. Heyrovský [3] presupune existenţa concretă a unui film subţire de piridină care se formează din moleculele de piridină orientate la suprafaţa electrodului, care are constanta dielectrică mai mică decît apa (figura 5). La un potenţial considerabil negativ, cînd deja polarizarea şi orientarea stratului de piridină nu mai poate creşte mai

Scanned with OKEN Scanner

mult, filmul se rupe şi cationii hidrataţi formează un nou strat apos cu o constantă dielectrică mai mare; în modul acesta capacitatea electrică a stratului dublu creşte şi curentul de capacitate creşte brusc la valoarea caracteristică pentru soluţia apoasă fără piridină.

Curenţii de capacitate obţinuţi cu electrodul de mercur curgător sînt considerabili, atingînd valoarea de 10^{-4} A/V. J. Heyrovský [3] a observat o descreştere a curentului de capacitate practic pînă la valoarea zero, atunci cînd lungimea coloanei de mercur care traversează soluţia este mai mică decît 3 mm. Apoi la un anumit potenţial mai negativ, curentul a crescut din nou discontinuu la valoarea corespunzătoare în ramura catodică. Saltul discontinuu anodic şi catodic se află la diferite potenţiale pe ambele ramuri ale curbei electrocapilare pentru soluţia dată. Cauza acestui fenomen a fost lămurită de P. Valenta [4]. În mersul normal al curentului de capacitate coloana de mercur antrenează stratul dublu electric format la interfaza mercur-electrolit şi din această cauză suprafaţa de mercur nou formată, care vine în contact cu soluţia la vîrful capilarei, trebuie să se încarce din nou la potenţialul aplicat şi prin circuitul exterior circulă acum curentul de capacitate. P. Valenta [4], a constatat experimental că în domeniul discontinuităţii coloana de mercur curgătoare este uscată, ceea ce înseamnă că stratul dublu electric nu este antrenat. Dacă soluţia nu este antrenată de către coloana de mercur curgătoare, stratul dublu electric se menţine probabil la suprafaţa electrodului. Suprafaţa nouă de mercur care ia naştere la vîrful capilarei, primeşte sarcina stratului dublu electric, din care cauză nu este nevoie de curent de încărcare. Mărimea acestei discontinuităţi este influenţată de prezenţa în soluţie a substanţelor superficial active. Acizii graşi superiori şi alcoolii graşi stînjenesc domeniul discontinuităţii; hidrocarburile lichide şi derivaţii lor halogenaţi măresc domeniul discontinuităţii pînă la 1 V (de la 0 la — 1 V) faţă de electrodul normal de calomel (figura 6). P. Valenta [4] explică influenţa acestor substanţe în modul următor: în primul caz, prin adăugarea de substanţe care cauzează o intensă micşorare a tensiunii superficiale soluţie-aer este uşurată

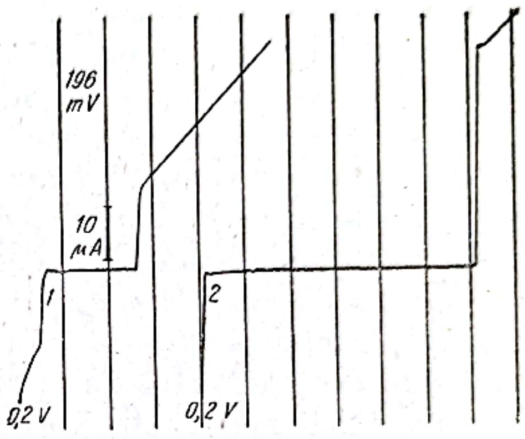


Fig. 6. — Extensiunea intervalului de potenţial a discontinuităţii.
Curba 1 — Na_2SO_4 1,5 N; 2 — + 0.05 ml *n*-heptan. Electrodul curgător $r = 3{,}05\ 10^{-2}$ mm, $l = 1{,}25$ mm, $m = 66$ mg/s.

antrenarea soluţiei de către coloana curgătoare. Hidrocarburile şi derivaţii lor halogenaţi nu influenţează prea mult tensiunea superficială soluţie-aer, dar, datorită adeziunii faţă de mercur măresc rezistenţa contra antrenării soluţiei de către coloana curgătoare.

În ceea ce priveşte partea practică a polarografiei, curentul de capacitate limitează sensibilitatea metodei polarografice. La concentraţii mici ale depolarizanţilor (sub 10^{-5} N) curbele polarografice sînt atît de mici, încît sînt deformate sau chiar acoperite de curentul de capacitate. Acest neajuns a fost îndepărtat de D. Ilkovič şi G. Semerano [5] prin compensarea curentului de capacitate. La electrodul curgător se poate utiliza domeniul discontinuităţii, care în prezenţa unor hidrocarburi (de exemplu heptan) este folosit de la 0 la −1 V (*ENC*) pentru determinarea unor cantităţi foarte neînsemnate de substanţe (10^{-6} N), depolarizante în acest domeniu, deoarece alura curbelor polarografice a acestor substanţe nu este stînjenită de curentul de capacitate.

La cercetarea polarografică a soluţiei care conţine numai electrolit indiferent, fără depolarizant, se observă adesea un curent, care este ceva mai mare decît curentul de capacitate. Această creştere a curentului, de cele mai multe ori foarte mică se datoreşte curentului faradayc foarte neînsemnat, care este cauzat de urme de impurităţi producătoare de depolarizare. Suma acestor curenţi se consideră uneori drept curent rezidual.

BIBLIOGRAFIE

1. D. Ilkovič, Collection, *8*, 170 (1936).
2. J. St. L. Philpot, Phil. Mag., (7), *13*, 775 (1932).
3. J. Heyrovský, F. Šorm, J. Forejt, Collection, *12*, 11 (1947).
4. P. Valenta, Chem. Listy, *45*, 249 (1951); Collection, *16/17*, 239 (1951–1952).
5. D. Ilkovič, G. Semerano, Collection, *4*, 176 (1932).

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL IV

INFLUENȚA REZISTENȚEI ASUPRA POTENȚIALULUI ELECTROZILOR CAPILARI DE MERCUR

4.1. INFLUENȚA REZISTENȚEI POTENȚIOMETRULUI

La măsurările directe ale potențialului electrodului polarizabil trebuie să se țină seamă de toate cauzele care pot produce o variație a potențialului electrodului față de tensiunea luată de la potențiometru. Este necesar ca la potențiometru tensiunea derivație să fie independentă de încărcare, ceea ce înseamnă că rezistența potențiometrului trebuie să fie cît mai mică.

După legile lui Kirchhoff, pentru circuitele electrice din figura 1, care reprezintă principiul aparaturii polarografice, este valabilă expresia

$$E_v = i_1 R_1 + i R_2, \qquad (1)$$

$$i = i_1 + i_2; \quad R = R_1 + R_2, \qquad (2)$$

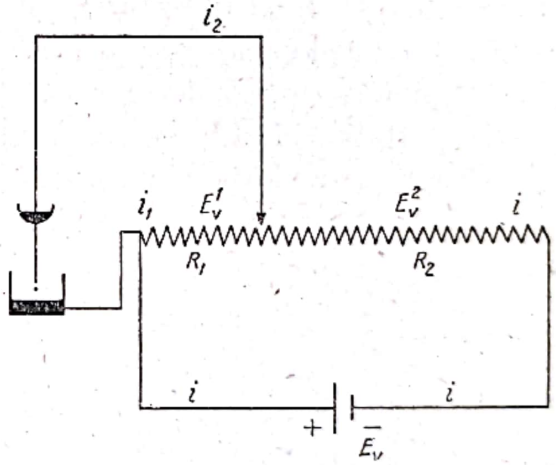


Fig. 1. — Repartizarea tensiunii și a curentului în circuitul polarografic.

în care R este rezistența totală a potențiometrului. Mai trebuie cunoscută încă tensiunea derivație pe rezistența R_1, în cazul cînd potențiometrul nu este încărcat (adică $i_2 = 0$). Această tensiune, E_v^0, se determină din raportul rezistențelor

$$E_v^0 = \frac{R_1}{R} E_v = i R_1. \qquad (3)$$

Dacă potențiometrul este încărcat, atunci tensiunea la rezistența R_1 este $E_v^1 = i_1 R_1$.

Scanned with OKEN Scanner

Prin scădere rezultă

$$E_v^1 - E_v^0 = i_1 R_1 - \frac{R_1}{R} E_v. \tag{4}$$

Prin înlocuirea lui E_v cu valoarea lui din ecuația (1) și apoi pentru i cu expresia lui din ecuația (2) se obține

$$E_v^1 - E_v^0 = - i_2 \frac{R_1 R_2}{R}. \tag{5}$$

Aceasta este formula lui *Helmholtz-Tévenin.*

Cea mai mare deviație cauzată de încărcarea potențiometrului este, pentru curentul dat i_2, în cazul cînd

$$R_1 = R_2 = \frac{R}{2};$$

prin urmare

$$E_v^1 - E_v^0 = - i_2 \frac{R}{4}. \tag{6}$$

Pentru ca relația $E_v^1 = E_v^0$ să fie îndeajuns de precisă $i_2 R$ și deci R trebuie să fie cît mai mici. La polarograf rezistența tamburului potențiometric este $R = 16 \div 20\,\Omega$, ceea ce înseamnă că tensiunea derivație este practic independentă de încărcare cînd curentul din circuitul celulei, i_2, este pînă la 10^{-4} A. La măsurările lui B. K u č e r a, care a întrebuințat două reostate cilindrice cu o rezistență totală $R = 2\,000\ \Omega$ și curentul $i_2 = 10^{-6}$ A, deviația maximă de la tensiunea aplicată a fost 0,5 mV

$$E_v^1 = E_v^0 - \frac{2\,000}{4} \cdot 10^{-6} = E_v^0 - 5 \cdot 10^{-4}\ \text{V}.$$

4.2. INFLUENȚA REZISTENȚEI ELECTRODULUI

Partea predominantă a cercetării polarografice se ocupă cu studiul curbelor variației intensității curentului în funcție de tensiunea aplicată, care în cazul cînd influența căderii de potențial iR este neglijabilă, trec în curbe reprezentînd variația intensității curentului în funcție de potențialul electrodului de mercur picător (eventual curgător). Înainte de a trece la formularea matematică a curbelor variației intensității curentului în funcție de potențial, din capitolele următoare, trebuie să se cunoască modul cum se valorifică mărimea rezistenței electrodului în studiul curbelor polarografice. Ecuația (v. capitolul I)

$$E_k = - E_v + iR,$$

Scanned with OKEN Scanner

arată, că în cazul căderii de potențial valoarea potențialului citită pe curba polarografică nu corespunde tensiunii aplicate, ea variind cu valoarea iR. În acest caz este necesar să se facă corecția curbelor polarografice obținute; pentru aceasta trebuie să se cunoască valoarea curentului și a rezistenței. Mărimea curentului poate fi determinată direct din polarogramă. Rezistența R se compune din rezistența mică a galvanometrului și a șuntului, o foarte mică rezistență a capilarei (de exemplu, pentru o capilară cu raza de 0,056 mm și lungimea de 10 cm rezistența este de aproape 10 Ω; 1 Ω este rezistența coloanei de mercur cu lungimea de 106,3 cm și cu suprafața 1 mm²) și rezistența electrolitului din celulă, care, în general, reprezintă cea mai mare parte a valorii lui R.

Rezistența sistemului: electrodul picător, electrolitul, stratul de mercur nepolarizabil de pe fundul vasului, poate fi calculată teoretic așa după cum a fost arătat pentru prima dată de către D. Ilkovič [1].

Se consideră, de exemplu, că vasul electrolitic are forma conică. În vîrful conului este electrodul picător avînd o suprafață q_1; baza o formează electrodul nepolarizabil cu suprafața q_2. În acest caz rezistența vasului R este dată de relația

$$R = \int_{l_1}^{l_2} \frac{\rho}{q}\, dl, \qquad (7)$$

unde ρ reprezintă rezistența specifică a electrolitului. Din proporțiile de pe figura 2 rezultă

$$q : q_1 = l^2 : l_1^2. \qquad (8)$$

Prin introducerea valorii lui q din ecuația (8) în ecuația (7) se obține

$$R = \rho \frac{l_1^2}{q_1} \int_{l_1}^{l_2} \frac{dl}{l^2} = \rho \frac{l_1^2}{q_1} \left(\frac{1}{l_1} - \frac{1}{l_2} \right). \qquad (9)$$

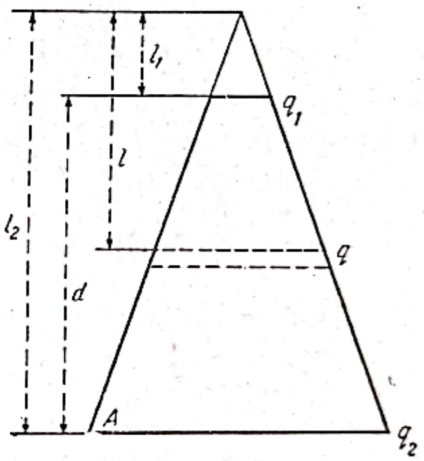


Fig. 2.— Calculul rezistenței sistemului: electrod picător, electrolit, strat de mercur nepolarizabil de pe fundul vasului.

Deoarece l_1 este mult mai mic decît l_2, se poate neglija $\frac{1}{l_2}$ față de $\frac{1}{l_1}$ și atunci

$$R = \rho \frac{l_1}{q_1}. \qquad (10)$$

Electrodul picător avînd forma sferică, suprafața lui este $q_1 = 4\pi r_1^2$ și dacă l_1 este aproape egal cu r_1, rezultă că

$$R = \frac{\rho}{4\pi r_1}. \qquad (11)$$

Scanned with OKEN Scanner

Acest rezultat arată că rezistenţa totală a celulei, la fel ca polarizarea se concentrează în jurul electrodului picător. Totodată ecuaţia (11) arată că rezistenţa variază cu creşterea razei picăturii şi este cea mai mică puţin înainte de căderea picăturii. Deoarece pentru raza picăturii este valabilă relaţia (v. ecuaţia II, 5)

$$r_p = \left(\frac{3\,mt}{4\pi\,13{,}55}\right)^{1/3} = kt^{1/3}, \tag{12}$$

atunci pentru $t = t_1$, adică puţin înainte de căderea picăturii, rezistenţa este cea mai mică

$$R_{\min} = \frac{\rho}{4\pi k t_1^{1/3}}. \tag{13}$$

În polarografie se întrebuinţează mai ales curentul mediu. Pentru aceasta este necesar să se cunoască rezistenţa medie, R_s, care poate fi calculată din curentul mediu cu ajutorul legii lui Ohm

$$\bar{i} = \frac{1}{t_1}\int_0^{t_1} \frac{E}{R}\,dt = \frac{1}{t_1}\int_0^{t_1} \frac{E\cdot 4\pi k t_1^{1/3}}{\rho} = \frac{3}{4}\,\frac{E\,4\pi k t_1^{1/3}}{\rho}. \tag{14}$$

Deoarece $R_s = \frac{E}{\bar{i}}$ se obţine din ecuaţia precedentă

$$R_s = \frac{4}{3}\,\frac{\rho}{4\pi k t_1^{1/3}}. \tag{15}$$

Din ecuaţiile (15) şi (13) rezultă

$$R_s = \frac{4}{3}\,R_{\min}. \tag{16}$$

Rezistenţa medie a celulei este egală cu $\frac{4}{3}$ din rezistenţa cea mai mică, adică cea puţin înainte de căderea picăturii.

Valoarea rezistenţei medii în timpul duratei picăturii poate fi obţinută şi din relaţia

$$\bar{R} = \frac{1}{t_1}\int_0^{t_1} R\,dt.$$

Prin înlocuirea lui R cu valoarea lui din ecuaţiile (11) şi (12) şi integrare, se obţine

$$\bar{R} = \frac{3}{2}\,\frac{\rho}{4\pi k t_1^{1/3}} = \frac{3}{2}\,R_{\min}.$$

Scanned with OKEN Scanner

În polarografie se întrebuințează însă rezistența medie R_s, pentru care s-a dat formula mai sus. Ambele valori sînt însă apropiate $\frac{\bar{R}}{R_s} = \frac{9}{8}$.

Luînd un caz concret:

să considerăm că raza picăturii înainte de picurare este de 0,1 cm și rezistența specifică $\rho = 10\ \Omega$ în cazul soluției de (KCl N); atunci $R_s = \frac{4}{3}\,\frac{10}{4\pi\,0{,}1} \cong 10\ \Omega$. Deoarece rezistența specifică crește aproape de zece ori la micșorarea concentrației de zece ori, atunci în soluție de KCl 10^{-4}N, de exemplu, $\rho = 10\,000\ \Omega$ și în același timp $R_s = 10\,000\ \Omega$. În acest caz, pentru curenții de 10^{-6} pînă la 10^{-5} A, obișnuiți în polarografie, $\bar{i}\,R$ este de 0,01 V pînă la 0,1 V.

La vasele mai complicate cu electrod de referință separat, rezistența nu poate fi calculată în mod așa de simplu, fiindcă mai intervine rezistența brațului de unire. Într-un asemenea caz, cel mai potrivit este să se determine experimental rezistența într-un vas special cu ajutorul metodei de măsurare a rezistenței electroliților. În cercetarea polarografică se întrebuințează numai electroliți de bază, avînd concentrația de cel puțin 0,1 N, astfel încît rezistența soluției apoase, datorită formei vasului să nu fie mare și valoarea $i\,R$ la electrodul picător să fie de cele mai multe ori neglijabilă. La electrozii curgători, avînd în vedere mărimea curenților, este totdeauna necesar să se facă corecția curbei obținute $i - E$ la căderea de potențial $i\,R$.

BIBLIOGRAFIE

1. D. Ilković, Collection, *4*, 480 (1932).

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL V

CURBELE VARIAȚIEI INTENSITĂȚII CURENTULUI ÎN FUNCȚIE DE POTENȚIAL, FĂRĂ POLARIZAREA DE CONCENTRAȚIE

5.1. FORMA CURBELOR EXPONENȚIALE

Primele curbe reprezentînd variația intensității curentului în funcție de potențialul electrodului picător, obținute în jurul anului 1922, au fost înregistrate folosindu-se un galvanometru de mare sensibilitate și la o concentrație mare de depolarizant, așa încît nu a fost valabilă polarizarea de concentrație, ceea ce înseamnă că la trecerea curentului concentrația depolarizantului de la suprafața electrodului a fost practic egală cu concentrația din interiorul soluției. Curbele găsite experimental au forma exponențială; ele au fost interpretate matematic de J. Heyrovský [1] chiar în prima lui comunicare despre metoda polarografică.

În deducerea ecuațiilor algebrice pentru curbele care reprezintă variația intensității curentului în funcție de potențial nu se ține seamă de picurarea electrodului de mercur picător, ci se consideră că electrodul picător are totdeauna o suprafață nouă, curată. În realitate însă, este nevoie ca la fiecare picătură să ia naștere polarizarea prin acumularea produselor și curentul crește de la valoarea zero pînă la valoarea maximă. Mersul curentului pe fiecare picătură în parte poate fi observat cu ajutorul unui galvanometru cu o perioadă scurtă de oscilare. În majoritatea cazurilor însă, se lucrează, așa cum s-a spus deja la curenții de capacitate, cu un galvanometru avînd o perioadă de oscilare mai lungă (de cele mai multe ori mai lungă decît timpul de picurare), astfel încît se observă numai mici oscilații ale curentului pe curbele polarografice. Mijlocul acestor oscilații este considerat drept curent mediu. Acesta este în funcție de tensiunea aplicată (potențialul electrodului de mercur picător); el depinde de viteza de scurgere și de timpul de picurare, care poate fi consi-

Scanned with OKEN Scanner

derat constant pentru fiecare curbă, dar este independent de timpul de polarizare.

Întîi se deduce ecuația curbei polarografice la polarizarea catodică. Potențialul electrodului de mercur picător, E_k, în cazul neglijării produsului $i\,R$ (întrebuințînd, de exemplu, KCl N, astfel încît R este foarte mic ca și curentul ce străbate celula) este egal cu tensiunea aplicată E_a

$$E_k = -E_a.$$

În cele ce urmează potențialul electrodului de mercur picător va fi însemnat numai prin E.

Procesul electrochimic care are loc la catod și care poate fi scris în forma generală $Me^{n+} + e \longrightarrow Me$, cauzează polarizarea chimică a picăturii de mercur, deoarece mercurul pur trece într-un amalgam diluat Pentru potențialul electrodului este valabilă formula lui Nernst

$$E = -\frac{RT}{nF}\ln\frac{kC_{Me}}{[Me^{n+}]}, \qquad (1)$$

în care

$[Me^{n+}]$ reprezintă concentrația cationilor (ionilor de metal) în soluție (este egală cu concentrația la suprafața electrodului);

C_{Me} — concentrația metalului în amalgam;

k — constanta caracteristică a presiunii electrolitice a metalului dizolvat.

Concentrația amalgamului este, după legile lui Faraday, proporțională cu curentul

$$C_{Me} = k'i. \qquad (2)$$

Prin introducerea valorii lui C_{Me} din ecuația (2) în formula lui Nernst, se obține valoarea potențialului electrodului de mercur picător în funcție de curent

$$E = -\frac{RT}{nF}\ln k\cdot k'\frac{i}{[Me^{n+}]}. \qquad (3)$$

Din aceasta reiese relația pentru curbele reprezentînd variația intensității curentului în funcție de potențial

$$i = \frac{[Me^{n+}]}{k\cdot k'}\,e^{-\frac{EnF}{RT}}. \qquad (4)$$

Curba variației intensității curentului în funcție de potențialul electrodului picător (dar și în funcție de tensiunea E^* deoarece $E = -E^*$) este exponențială. Curbele obținute experimental pentru cationii care se descarcă reversibil (despre reversibilitate v. p. 124) corespund celor obținute teoretic după ecuația (4).

Scanned with OKEN Scanner

Dependența log i de potențialul — E este dată de o funcție liniară cu coeficientul unghiular $\frac{nF}{RT}$, din care se poate determina valența ionilor, n.

La aceste curbe s-au măsurat așa-numitele *potențiale de descărcare*. Prin potențial de descărcare a fost definit potențialul corespunzător punctului de tangență a dreptei dusă sub un unghi de 45° la curba polarografică, raportat față de electrodul normal de calomel.

Potențialul de descărcare nu este însă o mărime constantă, deoarece depinde de concentrație, de sensibilitatea galvanometrului și de constantele capilarei.

Deplasarea curbelor exponențiale și a potențialelor la variația concentrației și a sensibilității galvanometrului poate fi ușor dedusă. Înclinarea curbelor polarografice rezultă din ecuația (4)

$$\frac{di}{dE} = -\frac{nF}{RT}[\mathrm{Me}^{n+}]\frac{1}{k\,k'}\,e^{-\frac{EnF}{RT}}, \qquad (5)$$

care arată că panta curbelor exponențiale crește cu valența cationului n. Să se considere două curbe, corespunzătoare concentrației C_1 și C_2 a aceluiași depolarizant, înregistrate cu aceeași sensibilitate a galvanometrului, două tangente paralele, care ating curbele polarografice la potențialele E_1 și E_2 (figura 1).

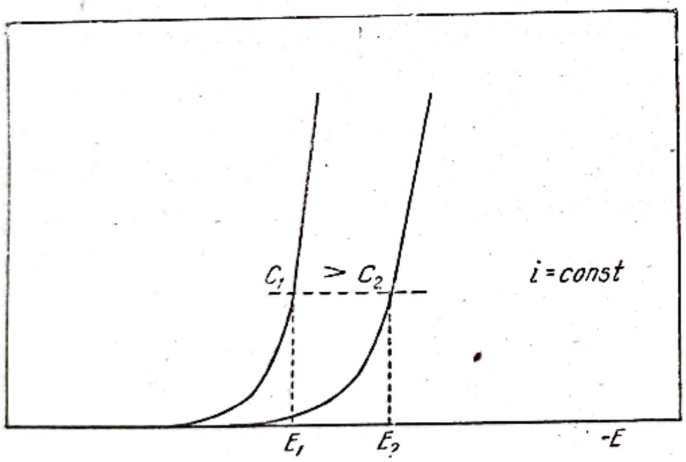


Fig. 1. — Creșterea exponențială a curentului în funcție de potențial.

Pentru coeficientul unghiular al tangentelor este valabil raportul

$$\frac{di}{dE} = -\frac{nF}{RT}\frac{C_1}{kk'}\,e^{-\frac{E_1nF}{RT}} = -\frac{nF}{RT}\frac{C_2}{kk'}\,e^{-\frac{E_2nF}{RT}}. \qquad (6)$$

De aici rezultă

$$E_1 - E_2 = \frac{RT}{nF}\ln\frac{C_1}{C_2}. \qquad (7)$$

Aceasta înseamnă că la creșterea concentrației depolarizantului potențialele de descărcare se deplasează spre valori mai pozitive. Astfel de exemplu, pentru un ion monovalent, $n = 1$, dacă se mărește concentrația de zece ori potențialul de descărcare se deplasează cu 58 mV spre valorile potențialelor mai pozitive.

Scanned with OKEN Scanner

Același raport (7) se obține dacă se măsoară potențialele de descărcare întrebuințînd un curent constant mic și de aceeași mărime și diferite concentrații ale aceluiași depolarizant (din ecuația (4)).

Deplasări ale curbelor exponențiale se obțin și atunci cînd se menține constantă concentrația depolarizantului C și se variază sensibilitatea galvanometrului de la valoarea S_1 la S_2. Prin aceasta se schimbă deviațiile galvanometrului care sînt măsura curentului în raportul $S_1 : S_2$. Pentru sensibilitatea S_1 valoarea curentului este

$$i_1 = \frac{C}{kk'} e^{-\frac{E_1 nF}{RT}}. \tag{8}$$

Pentru sensibilitatea S_2, la aceeași valoare a ordonatei ca în cazul anterior, curentul capătă însă valoarea

$$i_2 = i_1 \frac{S_1}{S_2},$$

care corespunde potențialului E_2

$$i_1 \frac{S_1}{S_2} = \frac{C}{kk'} e^{-\frac{E_2 nF}{RT}}. \tag{9}$$

De unde

$$E_1 - E_2 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{S_1}{S_2}. \tag{10}$$

În mod asemănător se deplasează curbele exponențiale, dacă se aleg alte unități de măsură, dacă se variază viteza de scurgere a mercurului sau timpul de picurare.

Rezultatele polarografice au arătat încă de atunci, că curbele variației intensității curentului în funcție de potențial nu prezintă discontinuități (discontinuități analoge cu acelea din curba tensiunii de descompunere — le Blanc), ci că mersul lor este exponențial, așa cum a atras atenția J. B. Westhaver [2] deja în anul 1905 la electrozii de hidrogen. Cea mai mică rază a acestor curbe, adică curbura maximă, este la unghiul de 36°16′. G. Semerano [3] a propus o tangentă dusă sub acest unghi pentru determinarea potențialului de descărcare. Chiar și acest potențial în asemenea mod definit, variază, ca și potențialul definit printr-o tangentă dusă sub un unghi de 45°.

Potențialele de descărcare, care au fost întrebuințate la început în polarografie ca valori caracteristice ale depolarizării substanțelor, nu sînt însă mărimi constante, așa cum s-a arătat. Ele au fost înlocuite mai tîrziu prin așa-numitele potențiale de jumătate de treaptă, care dau potențialul de oxidare și reducere pentru fiecare depolarizant în parte.

Scanned with OKEN Scanner

În mod asemănător pot fi deduse curbele variației intensității curentului în funcție de potențial pentru oxidarea formei reduse.

În acest caz, curentul trece în sens invers (curent anodic) și se înregistrează sub linia zero a galvanometrului. La mărirea concentrației de zece ori, se ajunge însă la deplasarea potențialului de descărcare cu valoarea de $\frac{RT}{nF}2{,}3\left(=\frac{0{,}059}{n}\text{ V}\right)$ spre valorile potențialelor mai negative. Deplasarea produsă de variația sensibilității este în sens invers decît aceea produsă la reducerea catodică.

BIBLIOGRAFIE

1. J. HEYROVSKÝ, Chem. Listy, *16*, 256 (1922).
2. J. B. WESTHAVER, Z. Phys. Chem., *51*, 65 (1905).
3. G. SEMERANO, Gazz. Chim. Ital., *62*, 518 (1932).

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL VI

CURENȚII LIMITĂ

6.1. INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI ELECTROLITULUI INDIFERENT ASUPRA CURENȚILOR LIMITĂ

În cazul cînd în soluție există numai depolarizantul, într-o concentrație mai mică de 10^{-3} M, și este încărcat electric, particulele lui pot ajunge numai prin difuzie la electrod, unde se transformă electrochimic. Dacă prin reacția ce are loc la electrod concentrația sa scade pînă ia valoarea zero, atunci curentul format este constant și independent de tensiunea aplicată, luînd naștere astfel palierul superior al așa-numitei trepte polarografice (figura 1, curba 2). Curba 2 formată este însă depla-

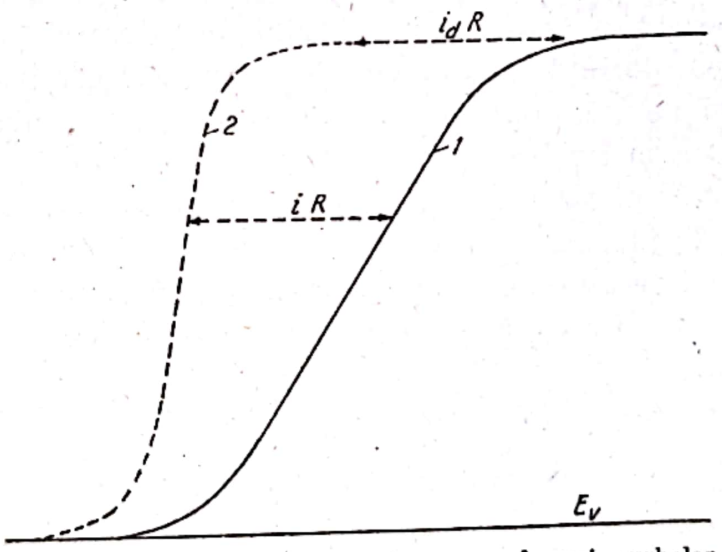


Fig. 1. — Influența rezistenței asupra formei curbelor polarografice a depolarizantului neîncărcat. Curba neîntreruptă cu rezistență, cea punctată fără rezistență.

sată pe axa tensiunii cu valoarea $i\,R$ (v. capitolul IV) față de curba 1, care ia naștere dacă soluția devine îndeajuns de conductibilă prin adăugarea unui așa-numit electrolit „*indiferent*" sau „*transportator*" sau „*de*

bază". Acesta este un electrolit concentrat (de obicei 0,1 pînă la 1 N), a cărui cation se reduce la potenţiale mai negative, iar anionul se supune depolarizării anodice la potenţiale mai pozitive decît depolarizantul de cercetat. Cei mai potriviţi sînt electroliţii indiferenţi, sărurile cu cationii bazelor cuaternare: $[(CH_3)_4N]^+$, $[(C_4H_9)_4N]^+$ ş.a. sau sărurile metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase cu anionii cloraţi, perclorati şi sulfaţi, care fac posibilă studierea depolarizării substanţelor cercetate de la +0,4 pînă la −2,0 V (în cazul metalelor alcaline) şi eventual −2,6 V (în cazul sărurilor cuaternare).

Dacă din soluţie lipseşte electrolitul indiferent şi sînt prezenţi numai ionii supuşi transformărilor electrochimice, atunci în afară de deplasarea curbei pe axa tensiunii sub influenţa căderii de potenţial $i\,R$, curentul limită este influenţat şi de căderea de potenţial din soluţie, deoarece cîmpul electric format, face ca în afara difuziunii să mai aibă loc şi mişcarea ionilor sub influenţa atracţiei electrostatice (aşa-numita *migrare*). Sensul migrării este acelaşi cu sensul difuziunii, dacă depolarizantul este atras de către electrodul picător (ionii trebuie să aibă sarcină inversă decît are electrodul picător). Curentul limită rezultă în acest caz din însumarea curentului de difuziune şi a celui de migrare. Dacă însă ionii sînt respinşi de către electrod, mişcarea lor este în sens invers sensului difuziunii, curentul limită este mai mic decît cel de difuziune, prin valoarea corespunzătoare curentului de migrare. Mărimea căderii de potenţial $i\,R$ şi prin aceasta şi mărimea curentului de migrare a ionilor poate fi micşorată după dorinţă prin adăugarea unui electrolit indiferent. În cazul excesului de electrolit indiferent, ceea ce înseamnă o concentraţie de 50—100 de ori mai mare decît concentraţia ionului de cercetat, curentul de migrare este practic egal cu zero şi se obţine curentul de difuziune pur; adică ionii ajung la electrod numai prin difuziune. Explicarea curenţilor limită şi determinarea lor cantitativă a fost făcută pentru prima dată de J. Heyrovský [1] care a remarcat 6 cazuri posibile pentru curenţii limită.

1. REDUCEREA CATIONILOR

În acest caz, electrodul de mercur picător este catod, la care are loc reducerea cationilor. Sensul migrării este acelaşi cu sensul difuziunii, deoarece cationii sînt atraşi de electrodul picător încărcat negativ. Curentul limită i_l este suma curentului de difuziune, i_d, şi a celui de migrare i_m

$$i_l = i_d + i_m. \qquad (1)$$

Scanned with OKEN Scanner

Partea curentului limită dată de migrare, poate fi calculată cu ajutorul numerelor de transport. Pentru numărul de transport al cationului dintr-un compus binar (care se disociază numai în doi ioni) este valabilă relația

$$t_k = \frac{C_+ u}{C_+ u + C_- v} = \frac{u}{u + v}, \tag{2}$$

în care

C_+ — concentrația cationului;
C_- — concentrația anionului;
u — viteza de mișcare a cationului;
v — viteza de mișcare a anionului.

Dacă într-o astfel de soluție se adaugă în mod treptat un electrolit indiferent (de exemplu KCl) de concentrație C_s, viteza cationului fiind u' și a anionului v', atunci pentru numărul de transport al cationului inițial (din ecuația (2)) este valabilă relația

$$t'_k = \frac{C_+ u}{C_+ u + C_- v + C_s u' + C_s v'}, \tag{2'}$$

din care rezultă că numărul de transport se micșorează foarte repede prin creșterea concentrației electrolitului indiferent. Ca exemplu poate fi dată variația numărului de transport al ionului de plumb al soluției de $PbCl_2$ 10^{-3} M ($t_k = 0{,}48$), care în soluția conținînd încă KCl 0,002 N este 0,25, iar într-o soluție conținînd încă KCl 0,02 N este numai 0,05. Din această cauză prin adăugarea electrolitului indiferent scade în mod rapid curentul limită de reducere al cationului.

Curentul de migrare al cationului, adică acea parte a curentului transportat de cation este dată de produsul dintre numărul de transport al cationului $t_k = \frac{u}{u + v}$ și curentul total, adică curentul limită

$$i_m = t_k\, i_l = \frac{u}{u + v}\, i_l. \tag{3}$$

Prin introducerea acestui raport în ecuația (1) se obține

$$i_d = \frac{v}{u + v}\, i_l. \tag{4}$$

Deoarece în majoritatea cazurilor viteza cationului și a anionului sînt aproape aceleași, valoarea $\frac{u}{u + v}$ este aproape egală cu $\frac{1}{2}$, astfel încît pentru majoritatea cationilor este valabilă relația

$$i_d = \frac{1}{2}\, i_l. \tag{5}$$

Scanned with OKEN Scanner

Excepţie fac în primul rînd ionii de hidrogen şi cei de hidroxil; de exemplu pentru ionii de hidrogen $\frac{v}{u+v} \approx \frac{1}{6}$. I. Šlendyk a găsit că la o concentraţie a electrolitului indiferent de KCl 0,1 N curentul limită

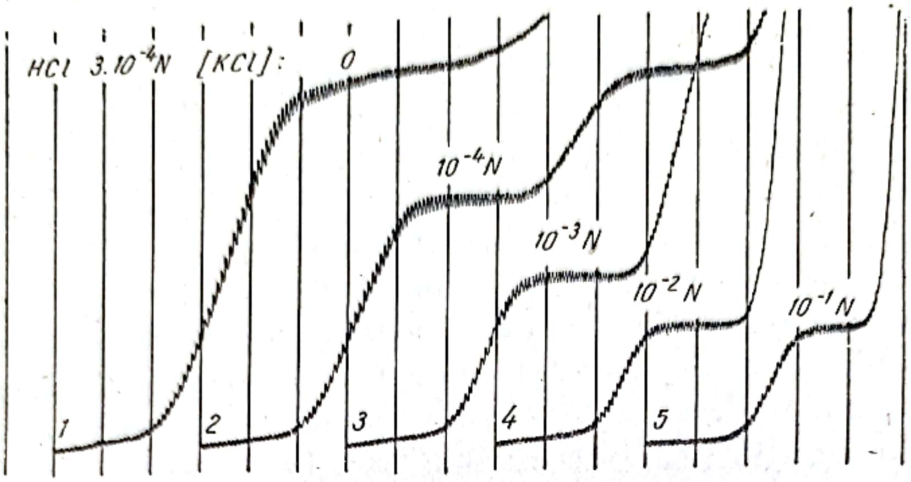


Fig. 2. — Micşorarea curentului limită prin adăugarea unui electrolit indiferent HCl 3.10^{-4}N. Concentraţia soluţiei KCl 10^{-4}N, 10^{-3}N, 10^{-2}N, 10^{-1}N.

al ionilor de hidrogen scade la o pătrime (v. figura 2) şi în prezenţă de $BaCl_2$ 0,1 N, chiar la o şesime. Acelaşi autor a confirmat că pentru majoritatea cationilor curentul scade în exces de electrolit indiferent la jumătate, aşa cum era de aşteptat (figura 3).

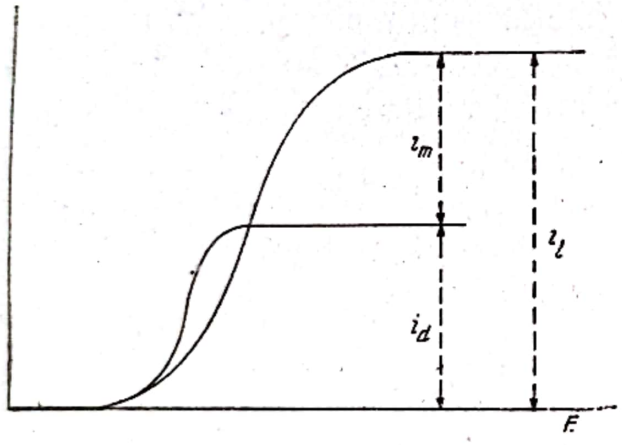


Fig. 3. — Curentul de difuziune (i_d) şi curentul limită (i_l) al cationilor la reducerea catodică.

2. REDUCEREA ANIONILOR

Dacă electrodul de mercur picător este catod, la care are loc reducerea anionilor (de exemplu IO_3^-, BrO_3^- etc.), sensul curentului de migrare este invers sensului difuziunii, deoarece anionii sînt respinşi de catod. În acest caz relaţia este

$$i_l = i_d - i_m. \tag{6}$$

Pentru i_m se poate scrie

$$i_m = t_a i_l = \frac{v}{u+v} i_l, \tag{7}$$

unde $t_a = \frac{v}{u+v}$ este numărul de transport al anionului.

Scanned with OKEN Scanner

Prin introducerea valorii lui i_m în ecuația (6) rezultă

$$i_d = \frac{u+2v}{u+v} i_l. \tag{8}$$

Deoarece vitezele unei mari părți de ioni sînt aceleași, este valabil raportul aproximativ

$$i_d \cong \frac{3}{2} i_l, \tag{9}$$

ceea ce înseamnă că după adăugarea de electrolit indiferent în exces, curentul crește cu aproximativ 50% (figura 4).

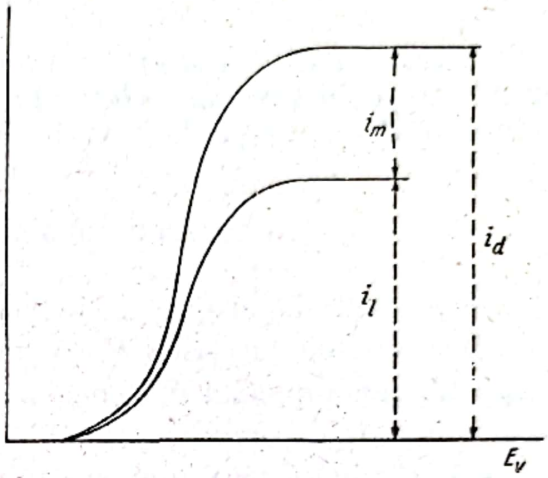


Fig. 4. — Curentul de difuziune (i_d) și curentul limită (i_l) a anionilor la reducerea catodică.

3. OXIDAREA CATIONILOR

Dacă electrodul picător este anod și sînt depolarizatori cationii (de exemplu oxidarea $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$), atunci cationii sînt respinși de anodul de mercur picător și curentul de migrare este de sens invers sensului curentului de difuziune (curentul anodic de difuziune, însemnat prin I_d). Se poate scrie în acest caz

$$i_l = I_d - i_m = I_d - \frac{u}{u+v} i_l; \tag{10}$$

iar după ordonare și în aceleași condiții de viteză a ionilor ca mai sus, se obține

$$I_d = \frac{2u+v}{u+v} i_l \cong \frac{3}{2} i_l. \tag{11}$$

La fel ca în cazul precedent, după adăugarea de electrolit indiferent în exces, înălțimea treptei crește cu 50% (figura 4).

4. DEPOLARIZAREA ANIONILOR LA ANOD

Cînd electrodul de mercur picător este folosit ca anod, poate fi depolarizat de către anioni (de exemplu $[Fe(C_2O_4)_3]^{4-} \rightarrow [Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$, sau $Hg^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2$ ș.a.).

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece anionii sînt atraşi de anod, este valabilă relaţia

$$i_l = I_d + i_m = I_d + \frac{v}{u+v} i_l, \tag{12}$$

sau

$$I_d = \frac{u}{u+v} i_l . \tag{13}$$

Acest caz este analog primului caz. La majoritatea anionilor curentul limită scade în prezenţa electrolitului indiferent la jumătate (în cazul ionului OH^- aproape la un sfert).

5. PARTICULELE FĂRĂ SARCINĂ ELECTRICĂ

În cazul depolarizării fie catodice, fie anodice, de către particulele fără sarcină electrică (de exemplu oxigen, peroxid de hidrogen şi majoritatea compuşilor organici) aceste particule pot ajunge la electrodul de mercur picător numai prin difuziune. Curentul limită în acest caz nu variază prin adăugarea unui electrolit indiferent (se schimbă numai aspectul treptei datorită influenţei lui iR; v. figura 1).

6. DIZOLVAREA ANODICĂ A AMALGAMULUI

La fel, la dizolvarea anodică de amalgam se pot obţine numai curenţi de difuziune şi fără electrolit idiferent, deoarece în acest caz este valabilă numai viteza de difuziune a atomilor metalelor în amalgam.

J. J. Lingane şi I. M. Kolthoff [2] au studiat după I. Šlendyk [3] temeinic influenţa electrolitului indiferent asupra reducerii sarcinilor unor cationi (Tl^+, Pb^{2+}, Cd^{2+}) cu diferiţi anioni cum şi a anionului (IO_3^-). Anumite deviaţii ale raportului $\frac{i_l}{i_d}$ găsite experimental faţă de valorile calculate după formulele simple date (4) şi (8) se explică prin faptul că viteza de difuziune în prezenţa electrolitului indiferent este dată de coeficientul de difuziune a cationului D_i, iar fără electrolit indiferent, de coeficientul de difuziune a sării reductibile, D_s, deoarece ionii sării cu sarcini opuse se atrag electrostatic şi pot să meargă numai împreună. Ecuaţiile lor se obţin înmulţind partea din dreapta a ecuaţiilor (4) şi (8) cu factorul $\sqrt{\frac{D_i}{D_s}}$.

În unele cazuri, concordanţa rezultatelor obţinute pe cale experimentală cu ecuaţiile corectate este mai bună decît cu ecuaţiile date în text, însă în cazul sulfatului de cadmiu şi a iodatului de potasiu raportul

Scanned with OKEN Scanner

$\frac{i_l}{i_d}$ găsit experimental satisface mai bine ecuațiile simple (4) și (8). Ecuații și mai complicate pentru raportul $\frac{i_l}{i_d}$ au fost stabilite de D. MacGillavry [4], care mai ține seamă de variația mișcării ionului și timpul de picurare prin adăugarea de electrolit indiferent. Aceste ecuații, însă, corespund și mai puțin cu rezultatele obținute experimental. Nu de mult T. Kambara și I. Tachi [5] au prezentat deducții teoretice pentru ecuații ale curentului limită, prin care se poate, după afirmațiile lor, atinge o completă concordanță a datelor experimentale cu teoria.

La prima vedere s-ar părea că la reducerea cationilor (primul caz) și la depolarizarea anodică a anionilor (cazul al patrulea) curenții limită ai depolarizantului fără electrolit indiferent ar mări sensibilitatea metodei polarografice, deoarece în majoritatea cazurilor (ecuația (4), (13)) sînt de două ori mai mari decît curenții de difuziune. Trebuie să se ia însă în considerare și componenta migrării a curentului limită, care este foarte sensibilă la prezența de urme de substanțe ce măresc conductibilitatea (de exemplu, alcaliile din sticlă), de asemenea adăugarea treptată a electrolitului indiferent produce o continuă și rapidă micșorare a înălțimii treptei (v. figura 2). Abia la un exces de 25—50 ori de electrolit indiferent, curentul are valoarea constantă (curentul de difuziune), care nu mai este practic influențată prin adăugare de electrolit indiferent.

6.2. EXALTAREA CURENTULUI DE MIGRARE

Fiecare mărire a căderii de potențial $i\,R$ are ca urmare creșterea proporțională a curentului de migrare. Valoarea $i_1 R$ la același depolarizant nu se poate mări după voință (peste 0,5 V), deoarece prin creșterea concentrației crește i_1, dar în același timp se micșorează și rezistența electrolitului R.

Mărirea căderii de potențial poate fi atinsă prin adăugare la soluție a unui alt depolarizant cu un potențial de depolarizare mai pozitiv decît depolarizantul urmărit și aceasta mai cu seamă atunci, cînd depolarizantul mai pozitiv nu este încărcat, de exemplu, în cazul oxigenului și astfel nu micșorează rezistența electrolitului.

Mărirea căderii de potențial cauzată de creșterea curentului prin valoarea curentului de difuziune a depolarizantului mai pozitiv neîncărcat (de exemplu, oxigen, i_{O_2}) mărește curentul de migrare și prin aceasta și curentul limită la reducerea cationilor, de la valoarea inițială i_1 la valoarea i_2 (v. figura 5).

Scanned with OKEN Scanner

Acest fenomen a fost observat pentru prima dată de W. Kemula și M. Michalski [6] iar mărirea curentului $i_2 - i_1$ a fost numită *exaltare*. În cazul reducerii anionilor, depolarizantul mai pozitiv, care mărește valoarea produsului iR, cauzează micșorarea curentului limită inițial al anionilor.

Primii care au studiat problema exaltării cantitativ au fost J. Heyrovský și M. Bureš [7]. Ei au folosit o soluție diluată de clorură de sodiu. Prima dată au înregistrat treapta descărcării ionilor de sodiu de înălțime i_1 (curba 1 din figura 5); apoi a fost înregistrată curba ionilor de sodiu din soluția care a stat la aer (curba 2, figura 5), care a prezentat înălțimea exaltată i_2. Calculul exaltării se face în modul următor:

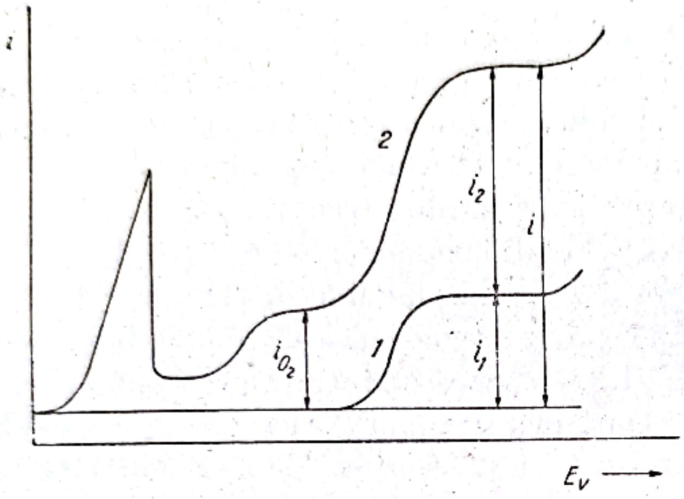


Fig. 5. — Reprezentarea schematică a exaltării curentului de migrare a cationului.

pentru curentul limită i_1 este valabilă relația

$$i_1 = i_d + i_m = i_d + i_1 \frac{u}{u+v}. \quad (14)$$

Pentru curentul limită i_2 se poate scrie prin analogie

$$i_2 = i_d + i'_m = i_d + (i_{O_2} + i_2)\frac{u}{u+v}, \quad (15)$$

deoarece curentul total i este egal cu suma $i_{O_2} + i_2$. Pentru exaltare $E = i_2 - i_1$, se obține din ecuațiile (15) și (14)

$$E = i_2 - i_1 = (i_2 - i_1)\frac{u}{u+v} + i_{O_2}\frac{u}{u+v}, \quad (16)$$

de unde

$$E\left(1 - \frac{u}{u+v}\right) = i_{O_2}\frac{u}{u+v}. \quad (17)$$

Astfel, expresia finală pentru exaltare se prezintă sub forma

$$E = i_{O_2}\frac{u}{v}. \quad (18)$$

Așa după cum arată ecuația (18) exaltarea nu depinde de concentrația depolarizantului și deci caracterizează depolarizantul calitativ. Dacă

concentrația clorurii de sodiu se apropie de zero, astfel încît valoarea curentului i_1 este neglijabilă, înălțimea treptei sodiului i_2 rămîne de aceeași mărime. Acest fenomen, aparent paradoxal, este cauzat de faptul că prin diluare crește căderea de potențial $i\,R$ din soluție, care acordă ionului Na^+ o mare viteză.

Din cauza valorilor diferite ale exaltării se pot diferenția ionii Na^+ de K^+ (figura 6), deoarece viteza lor (și mobilitatea) sînt diferite

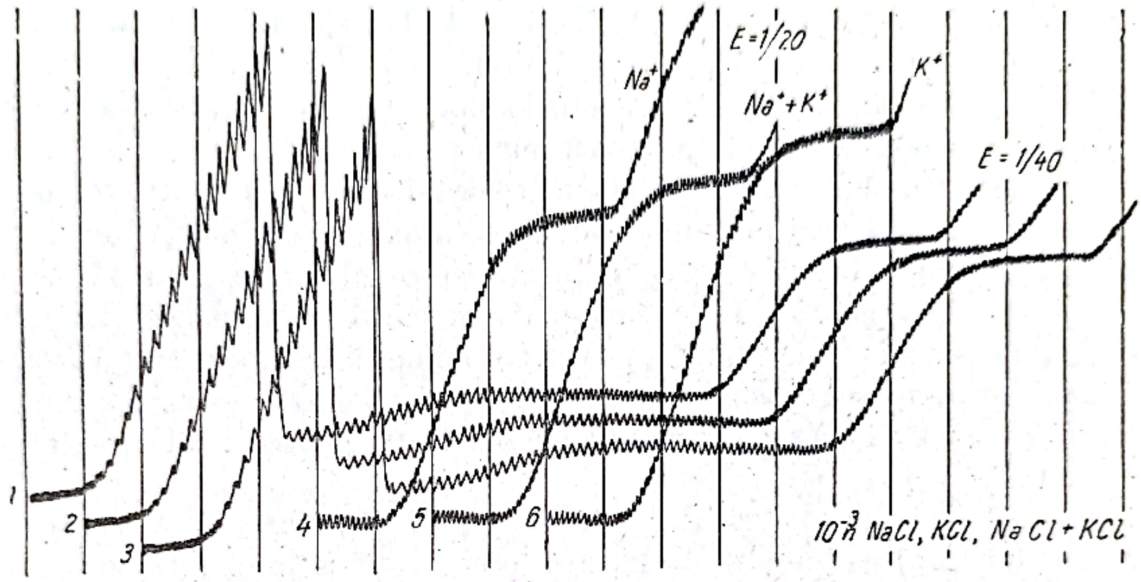


Fig. 6. — Treptele *exaltate* ale metalelor alcaline.

Curba *1* — NaCl $1/10^{-3}$ N; *2* — amestec de NaCl 10^{-3} N și KCl 10^{-3} N; *3* — KCl 10^{-3} N. S-a polarografiat în prezența aerului; sensibilitatea 1/40; curbele *4* — *5* — și *6* — sînt înregistrate de la tensiunea de 2 V; sensibilitatea 1/20; acumulatorul de 4 V.

(mobilitatea sodiului $l_{Na^+} = 43{,}2$ și $l_{K^+} = 65{,}4$).

Pentru diluții mari este valabilă relația

$$E \cong i_2 = i_{O_2}\frac{n}{v},$$

astfel că se poate scrie

$$i_{Na^+} : i_{K^+} = u_{Na^+} : u_{K^+} = l_{Na^+} : l_{K^+} = 43{,}2 : 65{,}4.$$

Acest raport a fost găsit într-adevăr și experimental. Deplasarea treptei sodiului spre valori mai mari ale tensiunii aplicate indică concentrația sodiului (adică cantitatea). Dacă i_{O_2} este de exemplu 2.10^{-6}A, se ajunge la următoarele deplasări ale ionului de sodiu

NaCl — 10^{-3} N	$10^4.2.10^{-6} = 0{,}02$ V
NaCl — 10^{-4} N	$10^5.2.10^{-6} = 0{,}2$ V
NaCl — 10^{-5} N	$10^6.2.10^{-6} = 2{,}0$ V

De obicei în polarografie la curbele variaţiei intensităţii curentului în funcţie de tensiune, potenţialul corespunzător jumătăţii de treaptă caracterizează calitatea, iar înălţimea treptei, cantitatea depolarizanţilor.

În cazul exaltării, aceasta, aşa după cum s-a arătat, este tocmai invers. Trebuie însă să se accentueze că utilizarea exaltării în scopuri practice este foarte puţin precisă şi în afară de aceasta este nevoie să se lucreze foarte atent, deoarece, aşa cum s-a menţionat, valoarea curentului de migrare este dependentă de prezenţa urmelor altor ioni.

J. J. Lingane şi I. M. Kolthoff [2] au examinat rezultatele lui J. Heyrovský şi a lui M. Bureš [7]. Ei au folosit NaCl 10^{-3} N şi au înregistrat treapta ionilor de sodiu în absenţa oxigenului şi în soluţie saturată cu oxigen pur.

Exaltarea obţinută a fost ceva mai mică decît după calculul teoretic, ceea ce se explică prin faptul că la reducerea oxigenului iau naştere ionii de hidroxil mobili, astfel încît în jurul electrodului este un amestec a ionilor hidroxil şi clor. Din acest motiv numărul de transport al ionilor de sodiu este mai mic la suprafaţa electrodului decît în soluţie, care conţine numai clorură de sodiu pură şi prin aceasta şi exaltarea este mai mică. M. v. Stackelberg [8] recomandă o corecţie pentru ionii de hidroxil formaţi.

J. J. Lingane şi I. M. Kolthoff [2] au studiat exaltarea cationului (K^+) cauzată de reducerea precedentă a unui alt ion reductibil (Tl^+). Mărimea găsită şi calculele teoretice au corespuns.

BIBLIOGRAFIE

1. J. Heyrovský, Arh. Hemiju Farmaciju, *8*, 11 (1934).
2. J. J. Lingane, I. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., *61*, 1045 (1934).
3. I. Šlendyk, Collection, *3*, 385 (1931).
4. D. Mac Gillavry, Rec. trav. chim., *56*, 1039 (1937).
5. T. Kambara, I. Tachi, J. Electrochem. Soc. Japan, *18*, 143, 189 (1950).
6. W. Kemula, M. Michalski, Roczniki Chem., *16*, 533 (1936).
7. J. Heyrovsky, M. Bureš, Collection, *8*, 446 (1936).
8. M. v. Stackelberg, Z. Elektrochem., *45*, 466 (1939).

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL VII

CURENTUL DE DIFUZIUNE

7.1. INTRODUCERE

Dacă se aplică o tensiune exterioară electrodului de mercur picător, se produce polarizarea lui, ceea ce înseamnă că potențialul electrodului de mercur picător este egal cu valoarea tensiunii exterioare și celula formată din electrodul de mercur picător și din al doilea electrod nepolarizabil nu este străbătută de curent. În atingerea unui anumit potențial caracteristic pentru substanța prezentă în soluție (depolarizant), se observă o creștere a curentului care este datorită transformării electrochimice a acestei substanțe. La creșterea potențialului la concentrații mai mici ale depolarizantului, acest curent atinge valori constante, independente de potențial (s-a ajuns la polarizarea de concentrație). Aceasta înseamnă că toate particulele depolarizantului de la suprafața electrodului picător suferă o transformare electrochimică, iar mărimea curentului este determinată de viteza de transport a lor la electrod. Într-un astfel de caz pe curbele variației curentului în funcție de potențial se obține așa-numita *treaptă polarografică*; mărimea acestui curent (limită) constant se numește *înălțimea treptei*.

Particulele depolarizantului pot ajunge la electrod în două moduri: *a*) prin difuziune, *b*) prin influența cîmpului electric — migrare, dacă este vorba de particulele avînd sarcină electrică (v. capitolul VI). Influența migrării poate fi eliminată prin micșorarea mărimii căderii de potențial iR, care se realizează prin adăugarea unui electrolit indiferent, transportator sau de bază. Acesta este un electrolit al cărui potențial de depolarizare catodic (anodic) este îndeajuns de negativ (pozitiv) față de potențialul de depolarizare al substanței cercetate.

Un exces de 50—100 ori de electrolit indiferent față de depolarizant determină ca, practic, transportul curentului să se facă numai prin in-

termediul electrolitului indiferent, iar particulele încărcate electric să ajungă la electrod numai prin *difuziune*. Curentul, a cărui mărime este determinată numai de viteza de difuziune, se numeşte în polarografie *curent de difuziune*.

În măsurările polarografice se întrebuinţează exces de electrolit indiferent din mai multe motive: electrolitul indiferent elimină influenţa căderii de potenţial iR; datorită lui, curentul este determinat numai de viteza de difuziune şi totodată transformă curbele variaţiei curentului în funcţie de tensiunea aplicată, în curbe ale variaţiei curentului în funcţie de potenţialul electrodului de mercur picător. Cea mai mare importanţă practică o are electrodul indiferent în polarografia analitică, unde acţionează foarte des ca reactiv complex; el poate masca influenţa elementelor care împiedică şi de multe ori, face posibilă determinarea mai multor substanţe în acelaşi timp.

Pentru curentul de la electrodul de mercur picător se poate scrie relaţia după legile lui Faraday

$$i = nF\frac{dN}{dt}, \qquad (1)$$

în care

$\frac{dN}{dt}$ — numărul de moli de substanţă, care ajunge la electrod într-o unitate de timp şi acolo se transformă electrochimic;

F — numărul lui Faraday (96 500 coulombi);

n — numărul electronilor schimbaţi în reacţia electrochimică.

Mărimea expresiei $\frac{dN}{dt}$ poate fi calculată pentru difuziunea pură realizată prin prezenţa electrolitului indiferent; şi astfel se poate determina teoretic valoarea curentului de difuziune.

7.2. DIFUZIUNEA LINIARĂ LA ELECTROZII SOLIZI

DIFUZIUNEA LINIARĂ

Difuziunea poate fi considerată drept procesul spontan care produce egalizarea diferenţelor de concentraţie. Dacă în soluţie apare uneori o diferenţă de concentraţie, atunci poate avea loc o deplasare a substanţei din regiunea cu concentraţie mai mare către regiunea cu concentraţie mai mică. Viteza de difuziune este proporţională cu gradientul de concentraţie şi depinde de proprietăţile particulelor care difuzează.

Scanned with OKEN Scanner

Fie un cilindru de suprafaţă q (figura 1). În direcţia electrodului E, concentraţia depolarizantului este mai mică ca urmare a schimburilor electrochimice. Numărul molilor dN de substanţă care difuzează prin suprafaţa q, pe distanţa x, este proporţională cu suprafaţa q, cu scăderea de concentraţie (adică cu gradientul $\frac{dC}{dx}$ care are valoare pozitivă, deoarece valoarea x creşte în sens invers direcţiei difuziunii) şi cu intervalul de timp dt

$$dN = Dq\frac{dC}{dx}dt. \qquad (2)$$

În această expresie (prima lege a lui Fick, din anul 1855) coeficientul de difuziune D este constanta de proporţionalitate; ea reprezintă numărul de moli de substanţă care difuzează într-o unitate de timp, pe o unitate de suprafaţă şi cu o cădere de concentraţie egală cu unu.

Valoarea coeficientului de difuziune este exprimată în cm^2/s şi valorile obişnuite ale coeficienţilor de difuziune pentru marea majoritate a substanţelor sînt de ordinul 10^{-5} cm^2/s.

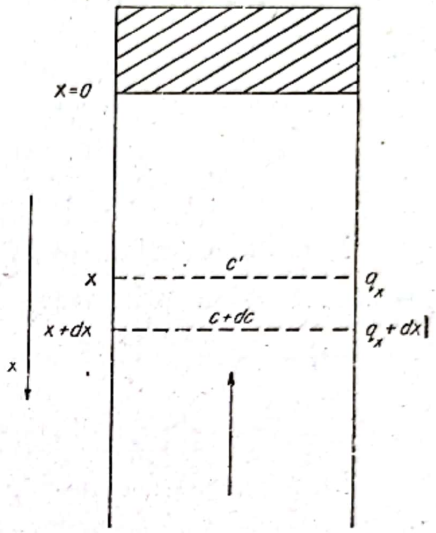


Fig. 1. — Reprezentarea schematică a difuziunii liniare.

Gradientul de concentraţie însă nu este constant, ci se schimbă cu timpul, deoarece concentraţiile considerate în apropierea infinitezimală a planurilor variază cu timpul astfel că valoarea $\frac{dN}{dt}$ nu poate fi determinată numai de ecuaţia (2). Pentru justa calculare a expresiei $\frac{dN}{dt}$ este necesar să se determine mărimea gradientului de concentraţie $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_0$ de la suprafaţa electrodului, admiţînd schimbarea concentraţiei în timp, astfel că pentru $\frac{dN}{dt}$ este valabilă expresia

$$\frac{dN}{dt} = qD\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0}. \qquad (2\,a)$$

Gradientul de concentraţie poate fi calculat din a II-a lege a lui Fick

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \qquad (3)$$

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvarea acestei ecuații pentru condițiile inițiale și finale date, este cunoscută și se poate determina $C = f(x, t)$. Pentru gradientul de concentrație la suprafața electrodului se poate deduce relația

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{C - C_0}{\sqrt{\pi D t}}, \tag{4}$$

unde C este concentrația depolarizantului în interiorul soluției și C_0 concentrația lui la suprafața electrodului. Pentru expresia $\frac{dN}{dt}$ este valabilă în acest caz egalitatea

$$\frac{dN}{dt} = qD\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_0 = qD\frac{C - C_0}{\sqrt{\pi D t}}. \tag{5}$$

Pentru curentul de la suprafața electrodului solid este valabilă expresia rezultată prin introducerea în relația (1) a valorii lui $\frac{dN}{dt}$ din relația (5)

$$i = nFqD\frac{C - C_0}{\sqrt{\pi D t}}. \tag{6}$$

După această ecuație, curentul ar trebui să scadă în funcție de timp după relația $i = kt^{-1/2}$. Expresia $\sqrt{\pi D t}$ reprezintă grosimea păturii de difuziune, a cărei valoare depinde de timp.

DIFUZIUNEA SFERICĂ

La determinarea gradientului de concentrație de la electrodul sferic solid este necesar să se pornească din nou de la a II-a lege a lui Fick, care exprimată în coordonate polare are forma

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)\right]. \tag{7}$$

Gradientul de concentrație de la suprafața electrodului pentru $r = r_0$, unde r_0 este raza electrodului, este dat de relația cunoscută

$$\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r=r_0} = C\left(\frac{1}{r_0} + \frac{1}{\sqrt{\pi D t}}\right). \tag{8}$$

Prin introducerea expresiei (8) împreună cu (2) în expresia (1) rezultă

$$i = nFqDC\left(\frac{1}{r_0} + \frac{1}{\sqrt{\pi D t}}\right). \tag{9}$$

Verificarea acestei ecuații nu a fost posibilă pînă acum, deoarece în apropierea electrodului se ajunge la convexiune și flux, care rup pătura de difuziune.

Scanned with OKEN Scanner

7.3. DIFUZIUNEA LINIARĂ SPRE ELECTRODUL DE MERCUR PICĂTOR ÎN CREȘTERE. ECUAȚIA LUI ILKOVIČ

La deducerea gradientului de concentrație la electrodul de mercur picător în creștere, calculul este și mai complicat. Această problemă a fost rezolvată cu succes pentru prima dată în anul 1934, de D. Ilkovič [1], [2], care a pornit de la ipoteza că electrodul picător se comportă la fel ca electrodul plan. Dacă se ține seamă de creșterea picăturii, se schimbă ecuația diferențială pentru difuziune, deoarece gradientul de concentrație este influențat de viteza relativă a creșterii picăturii, viteză care crește în sens invers cu direcția de difuziune și cu micșorarea grosimii păturii de difuziune.

Inițiativa deducerii ecuației curentului de difuziune i-a fost sugerată lui D. Ilkovič de constatările experimentale ale lui W. Kemula [3] și anume, capilarele cu aceeași viteză de scurgere, prezintă curenți limită de aceeași mărime.

Se va menționa pe scurt deducerea inițială a lui D. Ilkovič. Concentrația substanței la suprafața electrodului este funcție de distanța de la suprafața electrodului x și de timpul t

$$C = f(x_1 t), \tag{10}$$

sau

$$dC = \frac{\partial C}{\partial t}\, dt + \frac{\partial C}{\partial x}\, dx\,. \tag{11}$$

Dacă se alege un element de soluție, dV, în apropierea electrodului, pe de o parte soluția este împinsă sub influența creșterii picăturii, pe de altă parte, în același timp, se apropie de suprafața electrodului.

Dacă se notează prin v, viteza relativă de apropiere a elementului dV de suprafața electrodului, aceasta este exprimată prin relația

$$v = -\frac{dx}{dt}\,. \tag{12}$$

Prin introducerea acestei expresii în relația (11) se obține

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{\text{relat.}} = \frac{\partial C}{\partial t} - v\,\frac{\partial C}{\partial x}\,. \tag{13}$$

Gradientul de concentrație în raport cu timpul $\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{\text{relat.}}$ raportat la un anumit punct din mișcarea elementului soluției poate fi exprimat cu ajutorul legii a II-a a lui Fick

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{\text{relat.}} = D\,\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\,. \tag{14}$$

Scanned with OKEN Scanner

Prin introducerea acestei relaţii în expresia (13) se obţine

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + v \frac{\partial C}{\partial x} . \qquad (14\,a)$$

Pentru determinarea vitezei relative v trebuie imaginate două sfere concentrice. Prima dintre ele formează suprafaţa picăturii şi a doua, fictivă, este de o rază mai mare. Ca o consecinţă a necomprimării lichidului, diferenţa volumelor lor, ΔV, este constantă

$$\Delta V = q \cdot x = \text{const} \qquad (15)$$

în care q este suprafaţa picăturii şi x este diferenţa razelor ambelor sfere; x este foarte mic (mult mai mic decît raza picăturii).

Din această ecuaţie rezultă

$$q \frac{dx}{dt} + x \frac{dq}{dt} = 0 . \qquad (16)$$

Deoarece viteza relativă este dată de variaţia în timp a distanţei (v. ecuaţia (12)), din ecuaţia (16) reiese

$$v = - \frac{dx}{dt} = \frac{x}{q} \frac{dq}{dt} . \qquad (17)$$

Prin înlocuirea pentru suprafaţa electrodului de mercur picător cu $q = 0{,}85\, m^{2/3} t^{2/3}$ (ecuaţia II,19) rezultă

$$v = \frac{2}{3} \frac{x}{t} . \qquad (18)$$

Prin aceasta se obţine expresia finală a legii a II-a a lui Fick referitoare la electrodul de mercur picător în creştere

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{2}{3} \frac{x}{t} \frac{\partial C}{\partial x} . \qquad (19)$$

Condiţiile iniţiale şi finale pentru rezolvarea acestei ecuaţii sînt: la timpul $t = 0$ şi pentru $x > 0$ concentraţia C este egală cu concentraţia din interiorul soluţiei C^*. Pentru timpul $t > 0$ şi $x = 0$ concentraţia de la suprafaţa electrodului este egală cu C_0. Printr-un calcul mai complicat care nu va mai fi arătat aici, Ilkovič a dedus apoi expresia pentru gradientul de concentraţie de la suprafaţa electrodului de mercur picător în creştere

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{C - C_0}{\sqrt{\frac{3}{7} \pi D t}} , \qquad (20)$$

Scanned with OKEN Scanner

în care s-a notat concentrația cu C, înțelegînd prin aceasta concentrația din interiorul soluției (concentrația analitică). Prin compararea acestei ecuații cu expresia pentru gradientul de concentrație h de la difuziunea liniară la electrodul solid, se observă că se deosebește de expresia pentru electrodul solid numai prin coeficientul numeric de la numitor $\sqrt{\frac{3}{7}}$, care arată, că sub influența creșterii picăturii se ajunge la subțierea stratului de difuziune. Grosimea stratului de difuziune de la electrodul picător a fost măsurată de H. J. Antweiler [4] și este de ordinul 5.10^{-3} cm. Deoarece se cunoaște valoarea $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0}$, se poate înlocui acum expresia $\frac{dN}{dt}$ și se obține expresia pentru curentul instantaneu, reglat de difuziunea la electrodul de mercur picător în creștere

$$i = n F q D \frac{C - C_0}{\sqrt{\frac{3}{7} \pi D t}}. \tag{21}$$

Dacă pentru suprafața electrodului picător se introduce expresia dedusă anterior $q = 0{,}85\, m^{2/3} t^{2/3}$ și se unesc toate constantele numerice într-o singură constantă numerică se obține ecuația finală a lui D. Ilkovič pentru curentul instantaneu

$$i = 0{,}732\, nF (C - C_0)\, D^{1/2}\, m^{2/3}\, t^{1/6}. \tag{22}$$

Curentul i este obținut direct în amperi.

Ecuația lui D. Ilkovič exprimă în această formă mărimea curentului în toate punctele curbei polarografice, ceea ce înseamnă la toate potențialele electrodului de mercur, al cărui potențial îl determină valoarea $(C - C_0)$ (v. capitolul VIII). La valorile mai mari ale potențialului se ajunge la epuizarea depolarizantului, cînd $C_0 = 0$ și se obține valoarea constantă a curentului, așa-numita *limită a curentului de difuziune*, sau, așa cum se obișnuiește să se spună *curentul de difuziune*, i_d

$$i_d = 0{,}732\, nFCD^{1/2}\, m^{2/3}\, t^{1/6}. \tag{23}$$

În ecuația lui Ilkovič pentru curentul reglat de difuziune este caracteristică variația curentului în funcție de timp. Pe fiecare picătură în creștere curentul crește în timp după funcția parabolică $i = kt^{1/6}$, de la valoarea inițială zero pînă la valoarea maximă atinsă cu puțin înainte de picurare; și aceasta se repetă la fiecare picătură (figura 2).

La electrodul plan solid se ajunge la o micșorare mai mare a curentului în funcție de timp $i = kt^{-1/2}$, dar fiindcă suprafața picăturii crește mai repede în timp, $q \sim t^{2/3}$, dependența rezultantă a curentului față de timp

Scanned with OKEN Scanner

la electrodul picător este o parabolă cu exponentul 1/6. Suprafaţa curbei variaţiei curentului în funcţie de timp la fiecare picătură în parte (curbele $i-t$) dă cantitatea de electricitate scursă, exprimată în coulombi (dacă i este exprimat în amperi şi t în secunde). Curbe asemănătoare celor din figura 2, pot fi obţinute, dacă se înregistrează variaţia curentului în funcţie de timp la un potenţial constant al galvanometrului cu coardă, cu o perioadă de oscilaţie (0,02 s) sau cu oscilograful. Despre obţinerea experimentală a curbelor $i-t$ şi concordanţa lor cu cele teoretice se va discuta mai tîrziu.

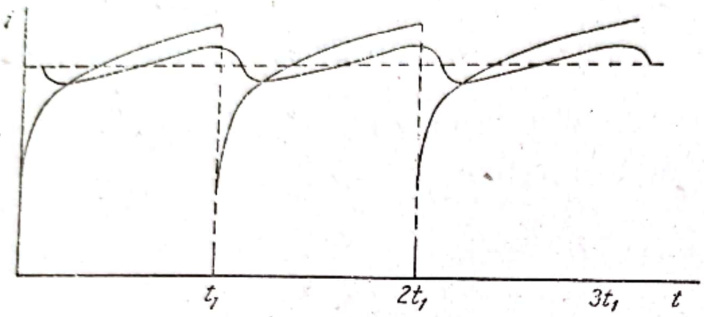


Fig. 2. — Reprezentarea schematică a variaţiei curentului instantaneu şi mediu de difuziune în funcţie de timp.

La măsurătorile polarografice obişnuite se întrebuinţează însă un galvanometru cu o perioadă lungă de oscilaţie (4—8 s), care înregistrează numai mici oscilaţii în jurul valorii medii a curentului (caracteristica oscilaţiilor curbelor variaţiei curentului în funcţie de potenţialul electrodului picător depinde de timpul de picurare şi de amortizarea galvanometrului) (v. figura 2).

Pentru curentul mediu este valabilă relaţia

$$\bar{i} = \frac{1}{t_1}\int_0^{t_1} i\,dt. \tag{24}$$

Integrarea se face de la $t = 0$ la $t = t_1$, unde t_1 reprezintă timpul de picurare

$$\bar{i} = 0{,}627\, nF(C - C_0)\, D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}. \tag{25}$$

Prin compararea ecuaţiei pentru curentul instantaneu de la sfîrşitul picăturii şi a curentului mediu reiese că

$$\bar{i} = \frac{6}{7} i. \tag{26}$$

Aceasta înseamnă că galvanometrul înregistrează oscilaţiile din jurul valorii medii a curentului, care este egală cu $\frac{6}{7}$ din cea a curentului instantaneu maxim, acesta fiind curentul de la sfîrşitul picăturii. Pentru $C_0 = 0$ adică pentru curentul de difuziune mediu limită, care nu mai creşte în funcţie de potenţial, este valabilă relaţia

$$\bar{i}_d = 0{,}627\, nF\, C\, D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}. \tag{27}$$

Scanned with OKEN Scanner

În literatura polarografică se indică tocmai acest curent de difuziune mediu, drept curent de difuziune şi ultima ecuaţie menţionată drept ecuaţia lui Ilkovič, chiar dacă ecuaţia pentru curentul instantaneu sau pentru curenţii mai mici decît curentul limită, sînt doar alte forme ale acestei ecuaţii.

În literatura anglo-saxonă s-a răspîndit modul de a scrie ecuaţia lui Ilkovič pentru curentul instantaneu sub forma

$$i_d = 706\, n D_{1/2} C m^{2/3} t^{1/6}, \tag{28}$$

şi pentru curentul mediu

$$\bar{i}_d = 607\, n D_{1/2} C m^{2/3} t^{1/6}, \tag{29}$$

în care valoarea numărului lui Faraday este conţinută în constanta numerică. În afară de aceasta, viteza de scurgere m se exprimă în mg/s şi concentraţia în milimoli/l ; în consecinţă curentul obţinut este exprimat în μA.

În capitolele următoare atîta timp cît nu va fi vorba în mod specific de curenţii medii, se va nota pentru simplificare, i sau i_d fără linioară deasupra. Spre deosebire de electrozii solizi, valorile curenţilor de difuziune de la electrodul de mercur picător sînt perfect reproductibile. Aşa cum se va arăta mai departe, ecuaţia lui Ilkovič este valabilă pentru curenţii medii şi valabilitatea ei a fost dovedită în toţi dizolvanţii şi în intervalul de temperatură de la —33 pînă la 200°C.

Trei ani mai tîrziu D. Mac Gillavry şi E. K. Rideal [5] au rezolvat problema difuziunii la electrodul sferic în creştere. Printr-o anumită simplificare a procedeului au obţinut o expresie de o concordanţă perfectă cu ecuaţia lui Ilkovič pentru difuziunea liniară la electrodul picător în creştere. M. v. Stackelberg [6] a ajuns la aceeaşi expresie rezultantă fără să rezolve ecuaţiile diferenţiale. El a introdus două mărimi auxiliare cu ajutorul cărora a definit raportul la suprafaţa crescîndă a picăturii electrodului. Aşa-numita *grosime diferenţială* a stratului de difuziune δ este dată de panta curbei reprezentînd dependenţa concentraţiei depolarizantului din soluţie de distanţa de la suprafaţa picăturii de mercur cînd se consideră picătura de mercur ce curge din electrod în originea absciselor ($x = 0$), iar grosimea integrală a stratului este direct proporţională cu cantitatea de substanţă care a reacţionat de la timpul $t = 0$ la timpul t. Din aceste expresii, între care există un raport ce reiese din legile difuziunii, a obţinut expresia pentru gradientul de concentraţie la suprafaţa electrodului şi prin aceasta şi expresia pentru curent.

Scanned with OKEN Scanner

Simpla deducere a exponenţilor din ecuaţia lui Ilkovič se poate obţine din analiza dimensională, aşa cum a fost arătat de O. Kanner[7].

Pentru curentul de difuziune dat se poate scrie

$$i = \frac{Q}{t} = kF\,C\,q\,D^x\,t^y\,, \tag{30}$$

unde Q este cantitatea de electricitate şi k este o constantă numerică fără dimensiune. Dacă aceste mărimi se exprimă în sistemul C.G.S. rezultă

$$s^{-1} = g\,cm^{-3}\,cm^2\left(\frac{cm^2}{s}\right)^x s^y\,. \tag{31}$$

Prin aranjarea exponenţilor unităţilor în parte se obţine $y = -\frac{1}{2}$; $x = \frac{1}{2}$, astfel încît ecuaţia (30) poate fi scrisă

$$i = kF\,C\,q\,D^{1/2}t^{-1/2}. \tag{32}$$

Dacă se înlocuieşte q cu valoarea ei cunoscută, $q = 0{,}85\ \ m^{2/3}t^{2/3}$ se obţine expresia finală

$$i = k'FCD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}. \tag{33}$$

7.4. CONSECINŢELE CE DECURG DIN ECUAŢIA LUI ILKOVIČ

a. DEPENDENŢA FAŢĂ DE CONCENTRAŢIE

Din ecuaţia lui Ilkovič reiese că la aceleaşi valori ale lui m şi t_1, adică dacă se foloseşte una şi aceeaşi capilară, la o înălţime constantă a rezervorului, curentul de difuziune este direct proporţional cu concentraţia analitică din soluţie

$$i_d = \varkappa\, C, \tag{34}$$

unde

$$\varkappa = 0{,}627\ nFD^{1/2}m^{2/3}t_1^{1/6} \tag{35}$$

şi se numeşte *constanta lui Ilkovič*. Această ecuaţie este baza determinării cantitative în analiza polarografică. Dacă se înscrie într-o diagramă valorile curentului de difuziune (sau înălţimea curbei — în mm) în funcţie de concentraţie (figura 3) se obţine o dreaptă dirijată spre origine (figura 4), care poate fi întrebuinţată drept curbă de calibrare pentru determinarea concentraţiei necunoscute a aceleiaşi substanţe.

În unele lucrări mai vechi [8], [9], [10], [11], s-a susţinut că în cazul concentraţiilor mici ale depolarizantului, curenţii de difuziune sînt mai

mari decît ar corespunde directa proporţionalitate faţă de concentraţie. Acest dezacord a fost probabil cauzat de greşeala în măsurarea valorii curentului de difuziune, cînd nu s-a făcut corecţia referitoare la curentul de capacitate şi s-au întrebuinţat metodele grafice empirice pentru deter-

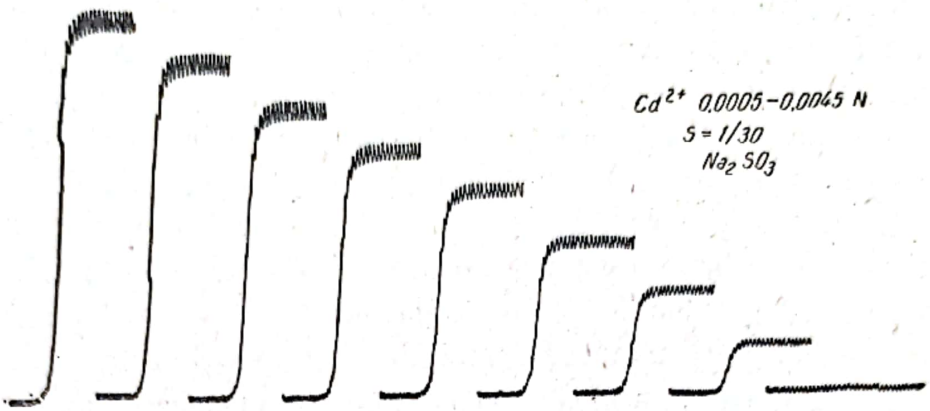


Fig. 3. — Polarograma pentru curba de calibrare.

minarea curentului de difuziune. L. Meites şi T. Meites [12] au demonstrat că, în cazul ionilor de cadmiu, curentul de difuziune este proporţional cu concentraţia ionilor Cd^{2+} în domeniul de concentraţie de la $1{,}93.10^{-5}$ pînă la $1{,}2.10^{-2}$ m, ceea ce înseamnă pentru schimbarea de concentraţie mai mult decît de 600 ori a ionilor de cadmiu.

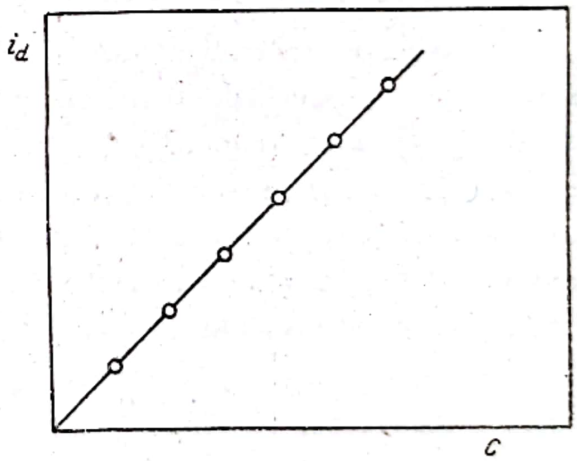


Fig. 4. — Curba de calibrare; dependenţa înălţimii treptei faţă de concentraţie.

Măsurarea curenţilor de difuziune (înălţimea curbelor).

Cu toate că măsurarea valorilor curenţilor de difuziune (în general a oricăror curenţi) aparţine polarografiei experimentale, se va face aici o scurtă menţiune necesară teoriei. La exprimarea curenţilor, măsuraţi în amperi şi la compararea lor cu valorile teoretice, trebuie să se măsoare mijlocul oscilaţiilor, care indică curentul mediu. Maximul sau minimul oscilaţiilor nu corespunde nici curentului maxim nici celui minim, avînd în vedere inerţia galvanometrelor. Este necesar să se execute corecţia referitoare la curentul de capacitate şi pentru acest motiv la primele măsurători trebuie înregistrată şi curba electrolitului de bază fără depolarizant

Deoarece curentul de capacitate creşte aproape liniar cu tensiunea aplicată, se poate determina cu aproximaţie valoarea corespunzătoare curentului de capacitate prin interpolarea unei părţi a curbei polarografice înainte de formarea treptei, pînă la potenţialul la care se citeşte valoarea curentului de difuziune. Înălţimea treptei se măsoară fie pe ordonată, fie pe o paralelă la ordonata perpendiculară pe linia zero a galvanometrului. Atîta timp cît partea curbei înainte de creşterea curentului şi după, nu este paralelă, sau treapta curentului limită este mică, sau dacă polarograma conţine mai multe trepte, trebuie să se întrebuinţeze unele din metodele grafice descrise [13] — [19]. Valorile absolute ale curentului de difuziune au însă în aceste cazuri totdeauna o anumită eroare. În analiza cantitativă polarografică, în majoritatea cazurilor se determină concentraţiile din curbele de calibrare. Metodele grafice dau în cazul acesta rezultate juste, dacă se aplică acelaşi mod de măsurare, atît în proba necunoscută cît şi în cea de concentraţie cunoscută.

Dependenţa liniară a curentului de difuziune faţă de concentraţie nu este perfect valabilă pentru un timp scurt de picurare, aşa cum a arătat pentru prima dată J. M a a s [11] şi după dînsul şi alţi autori [20], [21]. Timpul de picurare nu trebuie să fie mai scurt de 2 s, deoarece altfel se manifestă influenţa tulburării, care deranjează stratul de difuziune şi curenţii sînt alteraţi. Cel mai potrivit timp de picurare este 3—5 s.

Aşa după cum reiese din ecuaţia (34), concentraţiile echivalente ale substanţelor cu acelaşi coeficient de difuziune prezintă curenţi de difuziune de aceeaşi mărime. Deoarece o mare parte a cationilor au coeficienţii de difuziune apropiaţi (v. tabela 2) şi micile diferenţe se micşorează şi mai mult, fiind vorba de rădăcinile pătrate ale valorilor coeficienţilor, curenţii de difuziune pot fi consideraţi ca aproximativ proporţionali cu concentraţia echivalentă.

Dacă coeficientul de difuziune este cunoscut, se poate calcula din ecuaţia lui Ilkovič numărul electronilor, n, care iau parte în reacţia electrodică.

În lucrările practice este adesea îndeajuns să se compare valoarea curentului de difuziune a substanţei de cercetat cu mărimea curentului de difuziune a substanţei care are un număr cunoscut de electroni n şi un coeficient de difuziune apropiat, în aceleaşi condiţii, adică la aceeaşi concentraţie, înălţime a rezervorului şi temperatură. Din raportul curenţilor de difuziune se poate determina necunoscuta n.

Scanned with OKEN Scanner

b. DEPENDENȚA FAȚĂ DE ÎNĂLȚIMEA REZERVORULUI, DE CONSTANTELE CAPILAREI ȘI DE POTENȚIAL

Dacă se variază înălțimea rezervorului, dar concentrația substanței se menține constantă, variază în același timp viteza de scurgere m și timpul de picurare t_1. După ecuația (II,11 și II,12), m este direct proporțional și t_1 indirect proporțional cu înălțimea rezervorului, corectată

$$m = k'h\,; \quad t_1 = k'' \frac{1}{h}\,.$$

Prin introducerea acestor valori în ecuația lui Ilkovič se obține

$$i_d = K m^{2/3} t_1^{1/6} = K (k'\,h)^{2/3} \left(\frac{k''}{h}\right)^{1/6}, \tag{36}$$

și după reunirea constantelor

$$i_d = k \sqrt{h}. \tag{37}$$

Deci curentul de difuziune este direct proporțional cu rădăcina pătrată din înălțimea corectată a coloanei de mercur (rezervorului). Această dependență liniară (figurile 5,6) nu este numai verificarea valabilității ecuației lui Ilkovič, dar și un criteriu ușor accesibil experimental pentru curenții reglați prin viteza de difuziune.

Pentru practica analitică se pot trage de aici cunoștințe valoroase și anume, că la determinarea concentrației cu una și aceeași capilară înălțimea rezervorului trebuie menținută constantă.

Înălțimea corectată a coloanei de mercur poate fi calculată din ecuația (II, 10). La marea majoritate a cercetărilor caracterului curentului limită, este suficientă reprezentarea dependenței curentului limită față de radicalul din înălțimea reală a rezervorului (distanța de la vîrful capilarei pînă la suprafața mercurului din rezervor).

În ceea ce privește curentul reglat de difuziune, dependența este din nou reprezentată printr-o dreaptă, așa ca în figura 6, numai că dreapta nu trece prin origine, dar taie o parte neînsemnată a axei absciselor.

Deoarece curenții de difuziune depind de valoarea $m^{2/3} t_1^{1/6}$, pentru determinările practice cantitative mai sînt necesare încă alte prevederi.

Dacă se înregistrează curenții de difuziune ai aceleiași substanțe cu ajutorul a două capilare diferite, curenții de difuziune sînt în raportul

$$\frac{(m_1)^{2/3} (t_1)_1^{1/6}}{(m_2)^{2/3} (t_1)_2^{1/6}}\,.$$

Deci pentru compararea concentraţiei întrebuinţînd capilare diferite, trebuie să se cunoască viteza lor de scurgere şi timpul de picurare. Este necesar să se accentueze că în toate lucrările ştiinţifice trebuie să se indice valorile

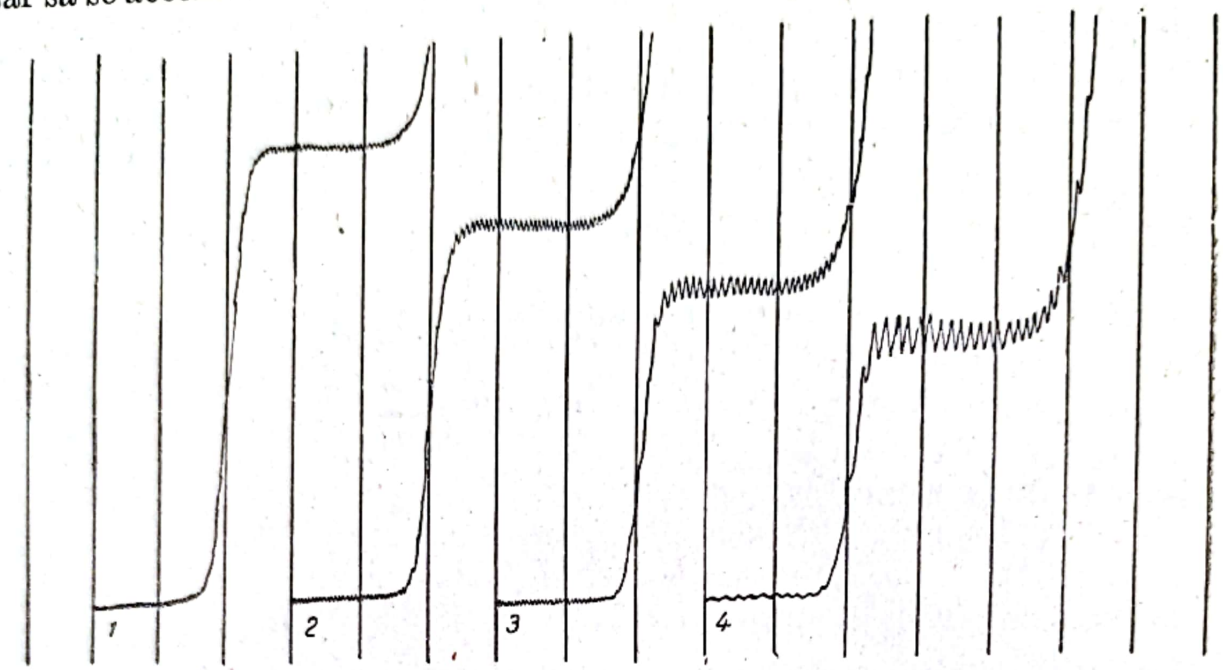


Fig. 5. — Polarograma dependenţei curentului de difuziune faţă de înălţimea coloanei de mercur. Zn^{2+} în NH_3 1m, NH_4Cl 1m · (gelatină + sulfit). Înălţimea rezervorului $1 - h = 90$ cm; $2 - h = 58$ cm; $3 - h = 40$ cm; $4 - h = 27$cm.

constantelor capilarei, m şi t_1, ca rezultatele să poată fi comparate reciproc.

După cum s-a spus, viteza de scurgere, practic, nu depinde de potenţial (numai în termenul de corecţie pentru presiunea retroactivă, a cărei influenţă este neînsemnată), însă timpul de picurare depinde de potenţial în acelaşi mod ca tensiunea superficială, deci reprezentarea grafică a timpului de picurare în funcţie de potenţial este parabola electrocapilară. Din această cauză se poate aştepta, mai ales la potenţialele mai negative decît vîrful parabolei electrocapilare ($-0{,}56$ V faţă de ENC, în cloruri) la o scădere a curentului de difuziune cu creşterea potenţialului negativ, deoarece tensiunea superficială scade şi cu aceasta şi timpul de picurare. Valoarea maximă a curentului de difuziune la potenţialul pentru zero electrocapilar şi la potenţiale mai pozitive are din nou o tendinţă

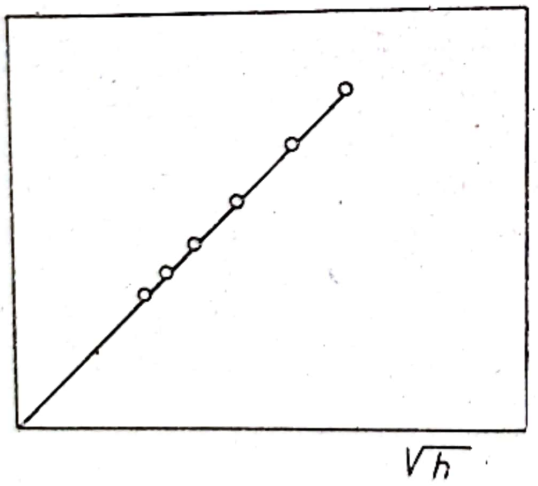


Fig. 6. — Dependenţa curentului de difuziune faţă de rădăcina patrată din înălţimea rezervorului.

de micşorare. Dar influenţa variaţiei timpului de picurare cu potenţialul, asupra curentului de difuziune se valorifică numai în mică măsură şi aceasta doar la potenţiale considerabil negative, deoarece curentul de difuziune depinde de radicalul cu indicele şase a timpului de picurare ($i_d = k\, t_1^{1/6}$). Dacă, de exemplu, curentul de difuziune este în domeniul potenţialului de $-0{,}56$ pînă la $-2{,}0$ V (ENC), atunci timpul de picurare

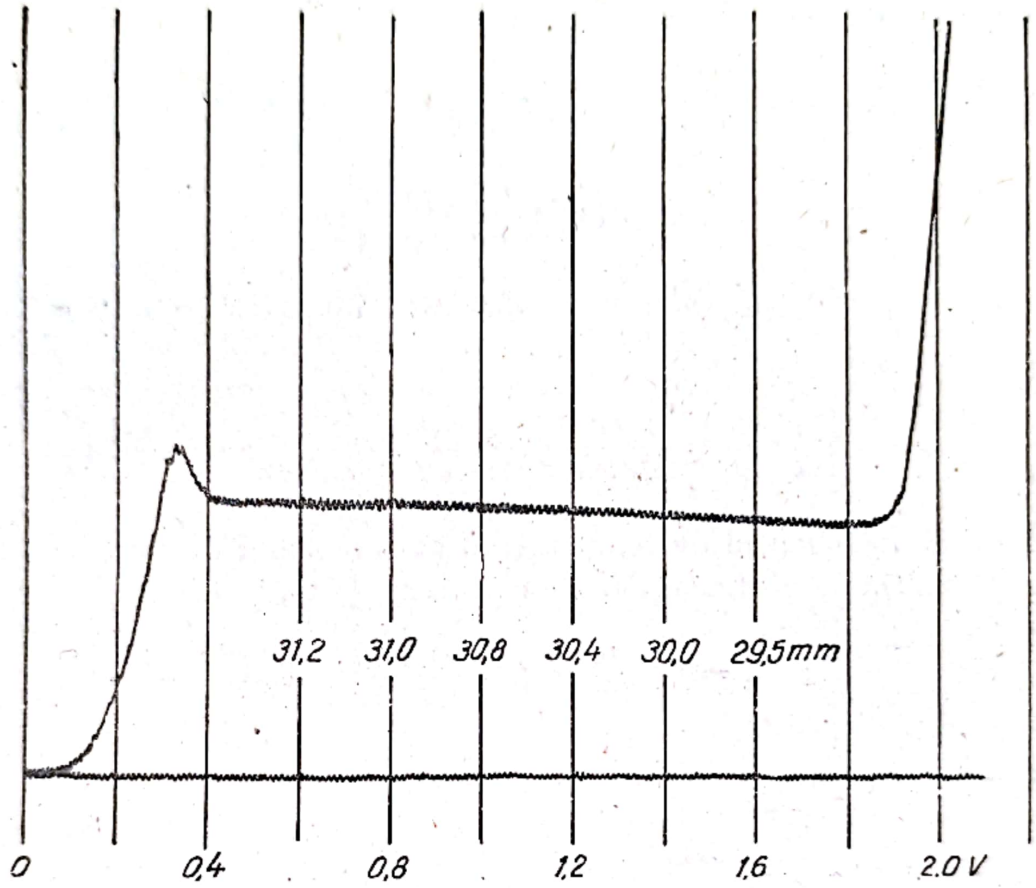


Fig. 7. — Curentul de difuziune $HgCl_2$ 10^{-3}m în NaCl 0,01 N; sensibilitatea 1/30; acumulatorul de 4 V.

se micşorează aproximativ la jumătate şi curentul de difuziune la $\left(\frac{1}{2}\right)^{1/6}$ adică cu circa 11% (figura 7). Micşorarea curentului de difuziune în funcţie de potenţialul negativ trebuie luat în considerare mai ales atunci, cînd se compară mărimea curenţilor de difuziune a două substanţe diferite, de aceeaşi concentraţie, între a căror potenţiale de depolarizare este o mare distanţă.

7.5. INFLUENŢA TEMPERATURII ASUPRA CURENTULUI DE DIFUZIUNE

Prin mărirea temperaturii se măreşte şi valoarea curentului de difuziune. Influenţa temperaturii asupra curentului de difuziune poate

fi dedusă teoretic, după cum a arătat D. Ilkovič [22]. Dintre mărimile din ecuația lui Ilkovič

$$i_d = 0{,}627\, nFCD^{1/2} m^{2/3} t_1^{1/6},$$

numai D, m și t_1 depind de temperatură. Dacă se derivează ecuația lui Ilkovič în raport cu T cu condiția că numai D, m și t_1 depind de temperatură, se obține

$$\frac{di_d}{dT} = 0{,}627\, nFC \left\{ \frac{1}{2} D^{-1/2} \frac{dD}{dT} m^{2/3} t_1^{1/6} + D^{1/2} \frac{2}{3} m^{-1/3} \frac{dm}{dT} t_1^{1/6} + \right.$$

$$\left. + D^{1/2} m^{2/3} \frac{1}{6} t_1^{-5/6} \frac{dt_1}{dT} \right\}.$$

Dacă partea stîngă a acestei ecuații se înmulțește cu termenul $\frac{1}{i_d}$, se obține expresia

$$\frac{1}{i_d} \frac{di_d}{dT} = \frac{1}{2D} \frac{dD}{dT} + \frac{2}{3m} \frac{dm}{dT} + \frac{1}{6t_1} \frac{dt_1}{dT}. \tag{38}$$

Notînd coeficientul de temperatură al curentului de difuziune total prin ω și mărimile coeficienților temperaturii D, m, t_1 prin α, β, δ, atunci

$$\omega = \frac{1}{i_d} \frac{di_d}{dT}; \quad \alpha = \frac{1}{D} \frac{dD}{dT}; \quad \beta = \frac{1}{m} \frac{dm}{dT}; \quad \delta = \frac{1}{t_1} \frac{dt_1}{dT}, \tag{39}$$

iar ecuația precedentă devine de forma

$$\omega = \frac{1}{2}\alpha + \frac{2}{3}\beta + \frac{1}{6}\delta. \tag{40}$$

Ținînd seama acum de contribuția coeficienților în parte

$$D = \frac{RT}{nF^2} \Lambda_\infty, \tag{41}$$

pentru coeficientul de temperatură al coeficientului de difuziune se poate scrie

$$\alpha = \frac{1}{T} + \frac{1}{\Lambda_\infty} \frac{d\Lambda_\infty}{dT}. \tag{42}$$

Din dependența conductivității echivalente față de temperatură, rezultă valorile lui α pentru majoritatea ionilor între 2,99 pînă la 2,78%

(excepție face H^+, la care $\alpha = 1{,}88\%$). Pentru greutatea picăturii este valabilă ecuația (I, 8)

$$w = mt_1 = 2\pi r_c \gamma = a\gamma,$$

care arată că greutatea picăturii este direct proporțională cu tensiunea superficială a mercurului γ. Viteza de scurgere m este invers proporțională cu viscozitatea (din ecuația II, 1)

$$m = \frac{b}{\eta}. \tag{43}$$

Coeficientul de temperatură a vitezei de scurgere β, va fi

$$\beta = \frac{1}{m}\frac{dm}{dT} = -\frac{1}{\eta}\frac{d\eta}{dT} = -\varepsilon. \tag{44}$$

Aceasta înseamnă că este egal cu coeficientul de temperatură a viscozității mercurului.

Mai departe este valabilă expresia

$$t_1 = \frac{a\gamma}{m} = \frac{a\gamma\eta}{b}, \tag{45}$$

de aici pentru δ

$$\delta = \frac{1}{a\gamma\eta}\,\frac{d\left(\frac{a\gamma\eta}{b}\right)}{dT} = \frac{1}{\eta}\frac{d\eta}{dT} + \frac{1}{\gamma}\frac{d\gamma}{dT} = \varepsilon + \varphi, \tag{46}$$

unde φ este coeficientul de temperatură a tensiunii superficiale a mercurului.

Dacă se introduc aceste rezultate în ecuația (40) se obține

$$\omega = \frac{1}{2}(\alpha - \varepsilon) + \frac{1}{6}\varphi. \tag{47}$$

Coeficientul de temperatură a viscozității mercurului este $-0{,}48\%$, în timp ce coeficientul de temperatură a tensiunii superficiale este foarte mic, astfel că $\frac{1}{6}\varphi$ poate fi neglijat față de α și ε. Deci expresia finală pentru coeficientul de temperatură a curentului de difuziune va fi

$$\omega = \frac{1}{2}(\alpha + 0{,}48)\%. \tag{48}$$

Dacă se cunoaște coeficientul de temperatură a conductivității echivalente se poate determina coeficientul de temperatură a curentului de difuziune. Teoretic, coeficienții de temperatură calculați ω ai curentului de difuziune au pentru majoritatea ionilor valoarea apropiată de cifra

Scanned with OKEN Scanner

1,7% (pentru $H^+ = 1{,}18\%$); aceasta înseamnă că prin creşterea temperaturii cu 1°C i_d se măreşte cu 1,7%.

Pentru determinarea valorii coeficientului de temperatură a coeficientului de difuziune

$$\varkappa = \frac{1}{T} + \frac{1}{\Lambda_\infty}\frac{d\Lambda_\infty}{dT} = \frac{1}{T} + \nu, \tag{49}$$

este necesar să se cunoască coeficientul de temperatură al conductivităţii echivalente (însemnat cu ν).

Valoarea ν poate fi determinată de asemenea teoretic, considerînd că mărimea ν este în funcţie numai de temperatura depinzînd de viscozitatea apei η', ceea ce este just pentru majoritatea ionilor, cu excepţia ionilor de H^+ şi OH^-. Din derivarea raportului lui Walden $\Lambda_\infty \eta' =$ const se obţine

$$\Lambda_\infty \frac{d\eta'}{dT} + \eta' \frac{d\Lambda_\infty}{dT} = 0, \tag{50}$$

sau

$$\frac{1}{\Lambda_\infty}\frac{d\Lambda_\infty}{dT} = \nu = -\frac{1}{\eta'}\frac{d\eta'}{dT} = +2{,}43\%. \tag{51}$$

Coeficientul de temperatură al conductivităţii echivalente este deci egal cu coeficientul de temperatură al viscozităţii apei, care la temperatura camerei are valoarea $-2{,}43\%$; fiind diferit numai prin semn. Atunci pentru coeficientul α la temperatura camerei (aproximativ 21°C) este valabilă valoarea $\alpha = 2{,}77\%$ şi pentru coeficientul de temperatură a curentului de difuziune

$$\omega = \frac{1}{2}(2{,}77 + 0{,}48) = 1{,}63\%. \tag{52}$$

V. Nejedlý [23] a găsit experimental pentru coeficientul de temperatură în domeniul de 20—50°C, cifra medie de 1,7% pentru un grad.

D. Ilkovič [22] prin deducerile sale a răsturnat concepţia nejustă [14], [24], [25] după care coeficientul de temperatură al curentului de difuziune a fost considerat ca egal cu coeficientul de temperatură al conductivităţii echivalente (adică 2—3% pentru un grad).

Cu toate că coeficientul de temperatură nu este mare, totuşi la determinările cantitative temperatura trebuie menţinută constantă la cel puţin $\pm 0{,}5$°C, ca eroarea determinării curentului de difuziune să nu fie mai mare de 1%.

Scanned with OKEN Scanner

7.6. CORECȚIA PENTRU DIFUZIUNEA SFERICĂ ÎN ECUAȚIA LUI ILKOVIČ

Din rezolvarea difuziunii la picătura de mercur în creştere a electrodului, Ilkovič a introdus o nouă lege în electrochimie şi a pus astfel bazele teoretice ale polarografiei. Valabilitatea ecuației lui Ilkovič s-a dovedit cu totul satisfăcătoare. Astfel, de exemplu, dependența liniară a curentului de difuziune, i_d, față de concentrația C este realizată cu $\pm$ 1%, dependența față de $m^{2/3}\, t_1^{1/6}$ cu $\pm$ 3% pentru constanța așa-numitei constante a curentului de difuziune I, definită prin expresia

$$I = \frac{i_d}{C m^{2/3}\, t_1^{1/6}} = 0{,}627\, nF D_{1/2}, \tag{53}$$

cu $\pm$ 5%. Tocmai variația considerabilă a constantei de difuziune I în funcție de m şi t_1 a condus la corecția ecuației de origine a lui Ilkovič.

Aşa cum s-a menționat la deducerea ecuației lui Ilkovič a fost neglijată curbura electrodului şi s-a luat în considerare numai difuziunea liniară, ceea ce este echivalent cu condiția că grosimea stratului de difuziune este foarte mică față de raza electrodului sferic (a picăturii de mercur). Prima deducere a ecuației difuziunii luîndu-se în considerare curbura electrodului a fost făcută de J. J. Lingane şi B. A. Loveridge [26]. După cum s-a arătat, ecuația lui Ilkovič (21) poate fi obținută din ecuația pentru difuziunea liniară la electrodul solid înmulțind ecuația (6) cu factorul $\sqrt{\frac{7}{3}}$, care reprezintă corecția pentru micşorarea grosimii stratului de difuziune la picătura crescîndă a electrodului. Autorii [27] au presupus în mod analog, că ecuația pentru difuziunea sferică la electrodul sferic crescînd, poate fi obținută prin înmulțirea termenului al doilea din ecuația curentului de difuziune la electrodul sferic solid (v. ecuația (9))

$$i = nFq\, DC \left(\frac{1}{r_0} + \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \right),$$

cu factorul $\sqrt{\frac{7}{3}}$ drept corecție la mişcarea suprafeței crescînde contra soluției. După exprimarea suprafeței q şi a razei r_0 ca funcție a constantelor capilare m şi t_1 au obținut ecuația pentru curentul mediu de difuziune

$$i_d = 0{,}627\, nF\, D^{1/2} C m^{2/3} t_1^{1/6} \left(1 + 3{,}9\, \frac{D^{1/2}\, t_1^{1/6}}{m^{1/3}} \right). \tag{54}$$

H. Strehlow şi M. v. Stackelberg [27] au încercat să deducă corecția pentru difuziunea sferică, pornind pe de o parte de la

lucrarea lui D. Mac Gillavry şi E. K. Rideal [5] şi pe de altă parte de la consideraţiile asupra stratului de difuziune diferenţial şi integral după imaginea lui M. v. Stackelberg [6]. În ambele cazuri au adoptat o metodă nejustă şi au obţinut o ecuaţie corespunzătoare celei precedente, numai că în locul coeficientului numeric $A = 3{,}9$ din membrul al doilea din paranteză au menţinut coeficientul 1,7. Mai tîrziu însă au recunoscut singuri această eroare [28], [29].

T. Kambara şi I. Tachi [30] au folosit imaginea lui M. v. Stackelberg [6] despre stratul de difuziune, însă au ţinut seamă de difuziunea sferică şi au obţinut o ecuaţie în concordanţă cu ecuaţia J. J. Lingane—B. A. Loveridge [26]. La deducere [30], [31] pornind de la ecuaţia diferenţială, au făcut unele erori, aşa încît ecuaţia lor nu poate fi luată în considerare.

Ecuaţia exactă pentru difuziunea sferică a fost dedusă abia de J. Koutecký [32]. El a rezolvat ecuaţia diferenţială pentru electrodul sferic în creştere, prin metoda parametrilor fără dimensiuni. Pentru curentul instantaneu a obţinut expresia

$$i_d = 0{,}732\ nF\,Cm\,Z\,(1 + 3{,}9\,Z + 1{,}5\,Z^2), \tag{55}$$

iar pentru curentul mediu, care în polarografie este deosebit de important

$$\bar{i}_d = 0{,}627\,nF\,Cm\,Z_1(1 + 3{,}4\ Z_1 + Z_1^2). \tag{56}$$

Expresiile Z şi Z_1 sînt rapoartele definite

$$Z = \frac{D^{1/2}\,t^{1/6}}{m^{1/3}}, \tag{57}$$

$$Z_1 = \frac{D^{1/2}\,t_1^{1/6}}{m^{1/3}}. \tag{58}$$

7.7. COMPARAREA REZULTATELOR EXPERIMENTALE CU ECUAŢIA SIMPLĂ A LUI ILKOVIČ ŞI CU ECUAŢIA CORECTATĂ PENTRU DIFUZIUNEA SFERICĂ

A. CONDIŢIILE PENTRU DEDUCEREA ECUAŢIEI CURENTULUI DE DIFUZIUNE

Înainte de a trece la compararea rezultatelor experimentale cu ecuaţiile teoretice, trebuie menţionate din nou condiţiile importante pe care se bazează ambele ecuaţii (cea simplă şi cea corectată).

a) Viteza de difuziune trebuie să fie factorul determinant. Aceasta înseamnă că viteza reacţiei proprii a electrodului trebuie să fie conside-

rabilă faţă de viteza de difuziune. Această condiţie este satisfăcută pentru reacţiile reversibile la toate potenţialele şi pentru o mare parte a reacţiilor ireversibile la potenţialul curentului de difuziune limită. Apoi, curentul de migrare trebuie să fie egal cu zero; în realitate însă poate avea o oarecare valoare mică. Creşterea curentului poate fi cauzată adesea de agitare, astfel că pe curbele polarografice apar maxime. În majoritatea cazurilor, prin adăugare de substanţe superficial active aceste tulburări pot fi totuşi evitate şi astfel se pot menţine condiţiile pentru transportul depolarizantului numai prin difuziune. Un alt tip de convexiune apare la picăturile cu viteze mari; acest flux nu se formează însă la picăturile cu viteze de scurgere mai mari de 2 s.

b) În toate deducerile, electrodul picător a fost considerat ca avînd forma unei sfere aşezate în soluţie. Se poate însă aştepta, că sub influenţa gravităţii picătura să fie deformată ca o pară. După cum s-a menţionat, W. M. Mac Nevin şi E. W. Balis [33] şi mai ales G. S. Smith [34] au arătat în mod convingător, că pînă la diametrul capilarei de 0,1 mm, forma picăturii este aproape perfect sferică, J. J. Mac Donald şi F. E. W. Wetmore [35] au cercetat influenţa ecranării electrodului picător şi au găsit că această influenţă asupra mărimii curentului este neglijabilă.

Se consideră apoi că la timpul $t = 0$, suprafaţa electrodului este zero. Această condiţie nu este niciodată satisfăcută, însă deviaţiile ivite din această cauză sînt neglijabile şi acţionează doar într-un foarte scurt interval de timp. E. W. Balis [33] a arătat că suprafaţa la timpul $t = 0$ ar trebui să fie mai mare decît suprafaţa sferei cu raza egală cu $\frac{1}{10}$ din raza picăturii maxime şi atunci curentul mediu creşte cu 1%.

c) Ecuaţia lui Ilkovič şi ecuaţia corectată consideră viteza de scurgere a mercurului constantă. Aceasta depinde însă de presiunea inversă care acţionează la suprafaţa electrodului şi care este considerabilă la începutul formării picăturii, iar apoi scade repede (v. capitolul II). La studiul curbelor $i - t$ este necesar ca pentru un timp scurt de picurare să se supravegheze variaţiile vitezei de scurgere în funcţie de timp, cu toate că influenţa ei asupra mărimii curentului nu este aşa de mare, cum i-au atribuit-o A. A. Vlček [36] şi J. J. Lingane [37].

d) La deducerea ecuaţiei curentului de difuziune s-a considerat concentraţia de la suprafaţa electrodului aceeaşi cu cea din interiorul soluţiei, ceea ce înseamnă că procesele care au loc pe o picătură nu influenţează procesele de pe picătura următoare. La capilarele verticale, după cum se va arăta în partea referitoare la curbele $i - t$, se ajunge prin polarizare

la o sărăcire a soluţiei în imediata apropiere a capilarei şi la aşa-numitul transport al polarizării de concentraţie de la picătură la picătură. După căderea picăturii difuziunea şi agitarea soluţiei datorită căderii picăturii (tulburare) nu sînt suficiente pentru a omogeniza mediul din jurul electrodului. Aşa cum se va arăta mai tîrziu, transportul polarizării de concentraţie, de care n-a ţinut seamă nici o ecuaţie teoretică, are o influenţă extraordinar de mare asupra mărimii curentului.

e) În ecuaţia lui Ilkovič curbura electrodului picător este neglijată, ceea ce corespunde condiţiei ca grosimea stratului de difuziune δ să fie mult mai mică decît raza picăturii r. Din directa examinare efectuată de H. J. Antweiler [4] reiese pentru raportul r/δ o valoare de aproximativ 10. Influenţa curburii picăturii este precis exprimată în ecuaţia lui J. Koutecký [32], (55), (56). După dînsul, curenţii de difuziune trebuie să fie cu circa 10% mai mari decît după ecuaţia simplă a lui Ilkovič.

Din examinările de mai sus rezultă că rezultatelor experimentale le-ar corespunde cel mai bine ecuaţia lui Ilkovič, corectată pentru difuziunea sferică de J. Koutecký [32]. Necesitatea existenţei condiţiilor menţionate la punctele *a*), *b*), *e*) este *motivată* experimental, încît cauza deviaţiilor poate fi numai faptul că viteza de scurgere şi *transportul polarizării* de concentraţie nu sînt constante. Acest ultim factor, cum se va arăta, este cauza determinantă a deviaţiilor de la ecuaţia corectată pentru difuziunea sferică. Desigur trebuie să fie eliminată influenţa tulburării, atît maximul de ordinul I, cît şi maximul de ordinul II.

B. O TRECERE IN REVISTĂ A VERIFICĂRII EXPERIMENTALE A ECUAŢIEI CURENTULUI DE DIFUZIUNE

Posibilităţile care stau la baza verificării ecuaţiei curentului de difuziune sînt următoarele:

1. compararea valorilor calculate şi a celor măsurate pentru curenţii de difuziune medii; *2.* studiul dependenţei curentului de difuziune mediu faţă de concentraţie şi faţă de constantele capilarei; *3.* cercetarea unor eventuale variaţii ale constantei curentului de difuziune $I = \frac{\bar{i}_d}{C m^{2/3} t_1^{1/6}} = 0{,}627\, n F D^{1/2}$ faţă de constantele capilarei şi de concentraţie; *4.* studiul dependenţei curentului instantaneu faţă de fiecare picătură în parte şi faţă de timp.

1. Compararea curenţilor de difuziune medii calculaţi cu cei măsuraţi. La calcularea teoretică a curenţilor de difuziune, fie după ecuaţia

simplă, a lui Ilkovič, fie după cea corectată, greutatea principală constă în faptul că nu este cunoscută valoarea coeficientului de difuziune în exces de electrolit indiferent. Din această cauză au fost calculate pînă acum valorile coeficienților de difuziune din conductivitatea echivalentă corespunzătoare la o diluare infinită; majoritatea autorilor [1], [2], [33], [38], [39], [40] au găsit o bună concordanță între curenții de difuziune medii găsiți experimental și ecuația de origine a lui Ilkovič.

Pentru comparare sînt trecute în tabela 1 diferențele procentuale ale curenților găsiți experimental $\Delta\bar{i}_d = \frac{\bar{i}_{d\ găsit} - \bar{i}_{d\ calculat}}{\bar{i}_{d\ calculat}}$, coloana întîi pentru ecuația simplă și coloana a doua pentru cea corectată. Diferențele au fost calculate din datele lui K o l t h o f f și L i n g a n e, care au luat drept constantă în membru de corecție valoarea 3,9 în loc de cea justă 3,4. Deviațiile de la ecuația lui Ilkovič sînt atît pozitive cît și negative și de acord cu ceilalți autori menționați deviația maximă este $\pm$ 8%. Tabela arată, că valorile curenților medii găsite experimental sînt aproape totdeauna considerabil mai mici decît valorile pentru curenții calculați după ecuația teoretică.

Tabela 1

Compararea diferențelor procentuale ale curenților de difuziune medii găsiți experimental și cei calculați teoretic

Ionul	$\Delta\bar{i}_d$ calculați cu ecuația lui Ilkovič %	$\Delta\bar{i}_d$ calculați cu ecuația corectată %
Tl^+	— 0,8	— 13,7
Pb^+	+ 1,03	— 8,7
Cd^{2+}	+ 7,8	0
Zn^{2+}	+ 4,9	— 3,7
Cu^{2+}	— 1,3	— 10,7
IO_3^-	+ 0,38	— 9,3
$Fe(CN)_6^{3-}$	— 8,1	— 16,9
CrO_4^{2-}	— 3,6	— 15,2

Discordanța față de ecuația corectată s-a explicat prin faptul că adevărații coeficienți de difuziune sînt mai mici decît valorile introduse pentru diluarea infinită. Chiar dacă această circumstanță ar avea un anumit rol, ea nu este însă determinantă. Astfel, de exemplu, coeficientul de difuziune a ionului Tl^+ în soluție de KCl 0,1N se micșorează [41] cu 10% față de valoarea diluării infinite; deoarece însă în ecuațiile de difuziune este vorba de rădăcina patrată, micșorarea curentului teoretic după ecuația corectată este de aproximativ 5%; totuși valoarea

lui rămîne încă cu 9% mai mare decît cea determinată experimental. Experienţele recente [42] au arătat că valorile pentru curentul mediu găsite experimental cu capilara în poziţie verticală sînt mai mici decît cele stabilite teoretic, drept o consecinţă a sărăcirii soluţiei prin polarizarea precedentă, aşa cum arată în mod expresiv curbele $i-t$, fapt de care nu ţine seamă nici ecuaţia lui Ilkovič corectată. Aceasta demonstrează următoarea experienţă. S-a comparat [42], [43] curentul de difuziune a potasiului la capilara în poziţia verticală şi la capilara întoarsă în sus, care au avut aceeaşi viteză de scurgere şi acelaşi timp de picurare. La capilara verticală o mică tulburare provocată prin desprinderea picăturii de la vîrful capilarei şi căderea ei, nu este suficientă pentru a echilibra epuizarea depolarizantului cauzată de polarizarea pe picătura precedentă din care cauză curentul corespunzător este la început cu mult mai mic. La capilara orizontală sau întoarsă în sus poate fi observat un flux laminar regulat, care face, ca în jurul vîrfului capilarei concentraţia să fie aceeaşi cu cea din interiorul soluţiei şi prin aceasta este satisfăcută condiţia pentru deducerea ecuaţiei curentului de difuziune şi anume, că la începutul creşterii fiecărei picături, concentraţia să fie egală cu concentraţia din interiorul soluţiei. Curentul la capilara întoarsă în sus este cu aproximativ 14% mai mare decît la capilara verticală [25] (v. figura 8). Sărăcirea soluţiei prin polarizarea precedentă cum se va arăta ulterior, compensează mărirea curentului, care ar corespunde corecţiei pentru difuziunea sferică şi din acest motiv curenţii examinaţi corespund mai ales ecuaţiei lui Ilkovič, aşa cum au găsit majoritatea autorilor.

2. Dependenţa liniară a curentului de difuziune faţă de concentraţie, care, aşa cum s-a arătat, corespunde foarte bine ($\pm$ 1%) în domeniul concentraţiei de $10^{-4} - 10^{-2}$m, nu poate hotărî asupra exactităţii ecuaţiei simple sau corectate.

Valabilitatea dependenţei liniare a curentului mediu de difuziune de rădăcina patrată a înălţimii rezervorului a fost confirmată de D. Ilkovič [1], [2], ca unul dintre criteriile de valabilitate a ecuaţiei sale. După această ecuaţie, expresia $\frac{\bar{i}_d}{\sqrt{h}}$ trebuie să fie constantă (v. ecuaţia (37)). Pentru ecuaţia corectată se poate scrie (ecuaţia (56))

$$i_d = k m^{2/3} t_1^{1/6} \left(1 + A \frac{t^{1/6}}{m^{1/3}}\right), \qquad (59)$$

la care s-a neglijat membrul de corecţie la pătrat în timp ce k şi A sînt constante.

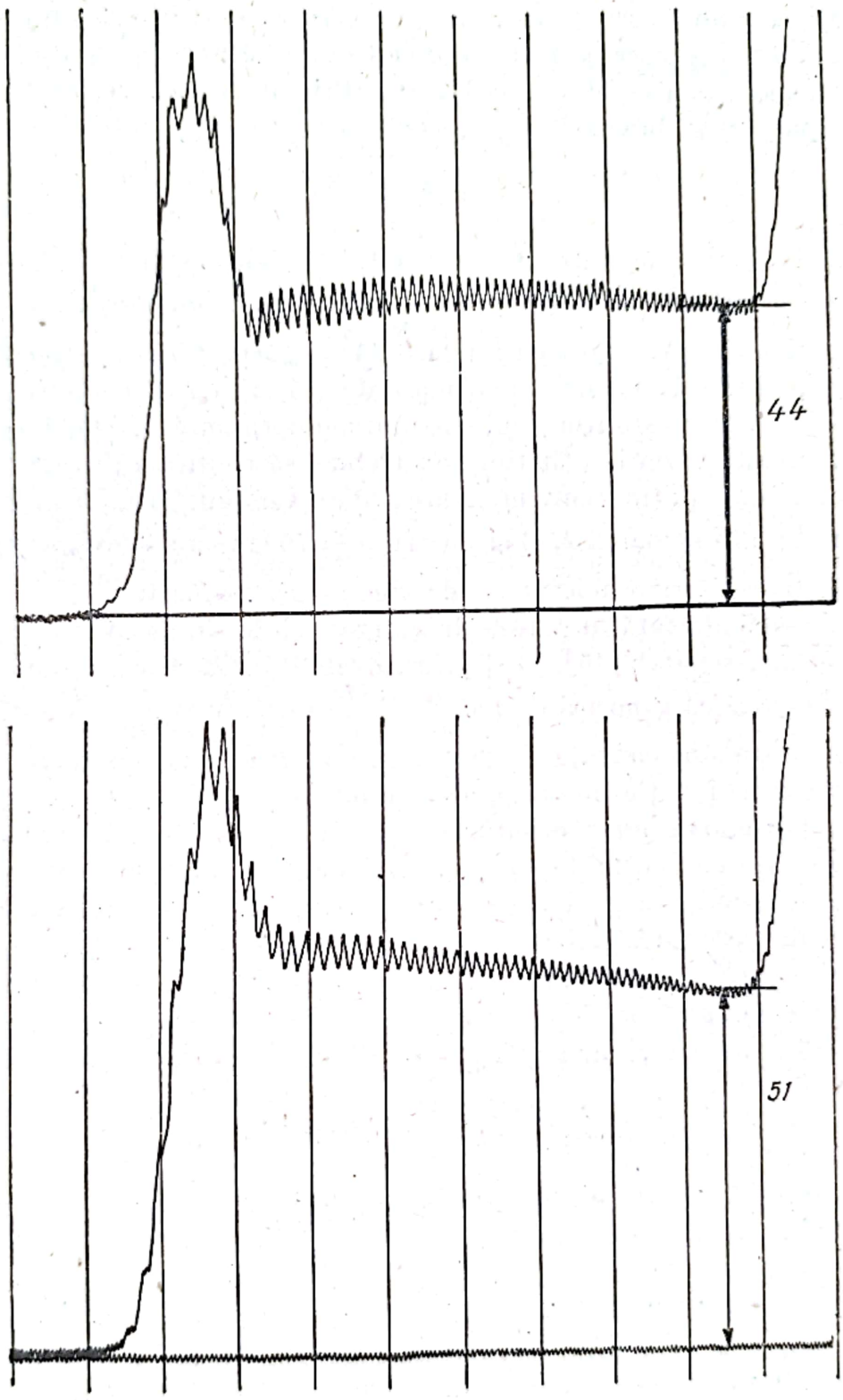


Fig. 8. — Polarograma cu capilara verticală și capilara întoarsă cu vîrful în sus. Tl_2SO_4 4.10^{-3}m, K_2SO_4 0,1m. În stînga capilara verticală; în dreapta capilara întoarsă cu vîrful în sus. Același timp de picurare: 4,2s; 200 mV/abs. de la 0,2V.

Scanned with OKEN Scanner

După cum se ştie, viteza de scurgere m este direct proporţională cu înălţimea rezervorului h, în timp ce timpul de picurare t_1 îi este invers proporţional (ecuaţia II, 11 şi II, 12). Prin introducerea acestor relaţii în ecuaţia (59) şi după însumarea constantelor se obţine relaţia

$$\frac{i_d}{h^{1/2}} = k_1 + \frac{k_2}{h^{1/2}}, \qquad (60)$$

unde k_1 şi k_2 sînt constante pentru capilara şi soluţia dată. După această ecuaţie $\frac{i_d}{h^{1/2}}$ trebuie să scadă în oarecare măsură cu creşterea înălţimii rezervorului. B. A. Loveridge [44] a găsit, că acest raport scade pînă la un timp de picurare mai mare de 1,5 s; pentru timpuri de picurare mai scurte creşte din nou, sub influenţa tulburării. După concepţia noastră, aceste variaţii, atît timp cît trebuie să confirme justeţea ecuaţiei corectate, sînt puţin convingătoare; de exemplu, pentru $h = 30$ cm, raportul $\frac{i_d}{h^{1/2}}$ are valoarea 2,38 şi pentru $h = 70$ cm, acest raport este 2,30 ceea ce reprezintă o micşorare de numai aproximativ 3%.

Dependenţa faţă de viteza de scurgere şi de timpul de picurare studiate în mod separat [45], [46] prin întrebuinţarea ciocănaşului electromagnetic arată că raportul dintre $\frac{i_d}{m^{2/3}}$ şi $\frac{i_d}{t_1^{1/6}}$ este aproape constant. Deviaţiile observate sînt cauzate de faptul că nu s-a luat în considerare viteza de scurgere în funcţie de timp, pe timpul existenţei picăturii.

3. Cercetarea unor eventuale variaţii ale constantei curentului de difuziune faţă de constantele capilarei şi de concentraţie. În încercarea de a defini constanta pentru analiza cantitativă polarografică, care nu depinde de concentraţie, de constantele capilarei şi care caracterizează substanţa dată, J. J. Lingane [47] a introdus expresia numită *constanta curentului de difuziune.*

Pentru aceasta, după ecuaţia lui Ilkovič este valabilă relaţia

$$I = \frac{i_d}{Cm^{2/3}\, t_1^{1/6}} = 0{,}627\, nFD^{1/2}. \qquad (61)$$

Din valorile cunoscute ale curentului de difuziune mediu şi ale constantelor capilarei se poate determina concentraţia prin aşa-numita *metodă absolută,* care se foloseşte în analiza polarografică. Un mod asemănător de determinare a fost utilizat şi de alţi autori, de exemplu de A. M. Zanko [48] şi Ja. P. Gohstejn [49]. Pentru ca această metodă să fie aplicată la determinări cantitative, este necesar să se determine constanta I cel puţin la $\pm 1\%$. J. J. Lingane şi B. A. Loveridge [50] au găsit că această constantă variază cu produsul $m^{2/3}\, t_1^{1/6}$ şi anume

mai întîi scade la minim şi apoi creşte din nou. Această creştere pentru valorile mari a lui $m^{2/3}\ t_1^{1/2}$ este cauzată de tulburarea soluţiei, care se produce cînd timpul de picurare este scurt. Aceiaşi autori [51] recomandă pentru a obţine valoarea constantă cel puţin pentru un anumit domeniu al valorilor $m^{2/3}\ t_1^{1/6}$ ca în locul exponentului 2/3 a lui m să se folosească exponentul empiric 0,64.

Aceste variaţii ale constantelor curentului de difuziune cu constantele capilarei au dus la deducerea ecuaţiei corectată pentru difuziunea sferică [26], [27], [30], [31], [32]. După această ecuaţie (ecuaţia (56), unde membrul de corecţie la patrat este neglijat) constanta curentului de difuziune definită mai sus, trebuie să depindă oarecum de constantele capilarei şi să crească liniar

$$I = \frac{i_d}{Cm^{2/3}\ t^{1/6}} = 0{,}627\ nFD^{1/2}\left(1 + 3{,}4\ D^{1/2}\frac{t_1^{1/6}}{m^{1/3}}\right), \qquad (62)$$

cu expresia $\frac{t_1^{1/6}}{m^{1/3}}$ care se notează în literatură prin simbolul y şi exprimă în curbe dependenţa $I - y$. Variaţia lui I cu y găsită de J. J. Lingane şi B. A. Loveridge [26] pentru plumb şi zinc în prezenţa gelatinei este reprezentată în figura 9. Creşterea rapidă a constantei curentului de difuziune pentru valori mici ale lui y (timpuri de picurare scurte) este explicată prin tulburarea soluţiei la căderea picăturii de mercur şi nu este deci sursa erorilor ecuaţiei lui Ilkovič, bănuite de transportul aşa de mare al difuziunii. Însă creşterea liniară a lui I pentru valorile $y > 0{,}6$ (cum este pentru timpul de picurare $t_1 > 1{,}5$ s) este, după autori [26], confirmarea justeţei ecuaţiei corectate. Variaţia totală a constantei curentului de difuziune pentru $y > 0{,}6$ a fost de circa 5% (figura 9). Prin linia punctată este marcată dreapta teoretică după ecuaţia

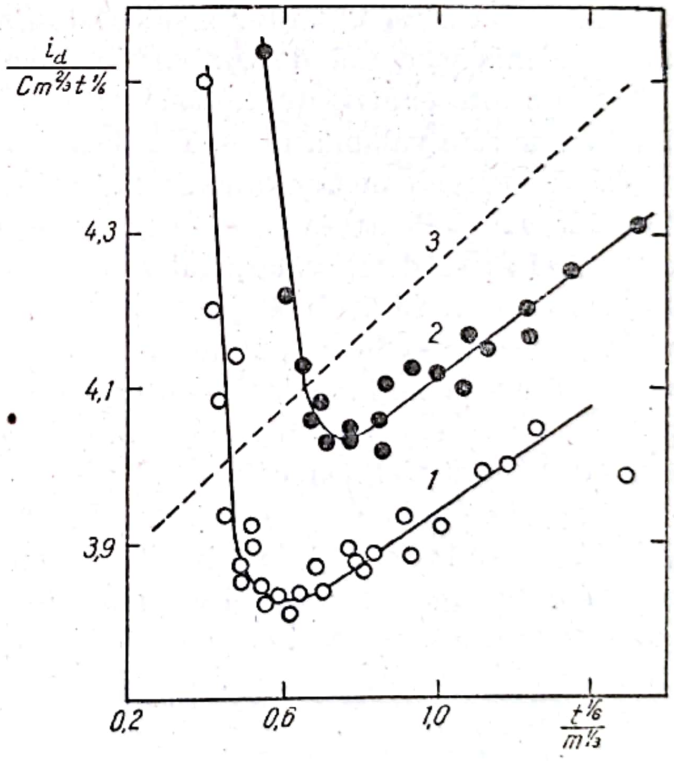


Fig. 9. — Dependenţa constantei curentului de difuziune de expresia $t_1^{1/6}/m^{1/3}$.

1 — Pb^{2+} în KCl 1 N, + 0,01 % gelatină; *2* — Zn^{2+} în NH_3 + NH_4Cl m + 0,01 % gelatină; *3* — dreapta liniară teoretică pentru Pb^{2+}.

corectată (pentru $A = 3{,}9$) a cărei înclinare corespunde cu înclinarea găsită experimental; totuşi valorile găsite experimental sînt cu circa 8% mai mici. H. Strehlow şi M. v. Stackelberg [27] au cercetat dependenţa $I-y$ la plumb, taliu şi cadmiu în soluţie de KCl 0,1 N, în prezenţă de 0,01% gelatină şi afirmă că dependenţa găsită corespunde ecuaţiei lor pentru constanta numerică a membrului de corecţie $A = 1{,}7$. Variaţiile lui m şi t_1 în aceste probe de exactitate ale ecuaţiei corectate pentru difuziunea sferică, au fost făcute numai prin variaţia înălţimii rezervorului. A. A. Vlček [36] a întrebuinţat capilare cu timp de picurare reglat şi a studiat variaţiile constantei curentului de difuziune a cadmiului cu valoarea y, pe de o parte la un timp de picurare constant şi pe de altă parte la o înălţime a rezervorului constantă (adică la o viteză de scurgere constantă).

La un timp de picurare constant valoarea constantei curentului de difuziune I se micşorează în funcţie de micşorarea vitezei de scurgere şi în cele din urmă nu mai depinde de valoarea y. Dimpotrivă, la o înălţime constantă mică ($m < 2.10^{-3}$ g/s) constanta curentului de difuziune este aproape independentă de timpul de picurare în intervalul de la 0,3 la 4,5 s. Din alte experienţe ale sale, Vlček deduce că ecuaţia simplă a lui Ilkovič este valabilă în mod satisfăcător în absenţa gelatinei pentru o viteză de scurgere de aproximativ 2.10^{-3} gs^{-1} în intervalul de picurare de la 0,3 la 4,5 s. Pentru viteze de scurgere mai mici ea este satisfăcătoare cînd $t_1 > 1$ s; scăderea valorii lui I pentru viteze de scurgere mici, pentru $t_1 < 1$ s, este cauzată, după părerea lui A. A. Vlček [36] de variaţia vitezei de scurgere în timpul duratei picăturii, iar la viteze de scurgere mai mari intervine acţiunea stînjenitoare a agitării. A. A. Vlček [36] critică, de asemenea, utilizarea dependenţei $I - y$ pentru verificarea exactităţii ecuaţiei corectate.

F. Buchley şi J. K. Taylor [21], [52] şi J. K. Taylor şi R. E. Smith [53] introduc dependenţa lui I faţă de t_1, pentru exprimarea influenţei constantelor capilarei asupra valorii curentului de difuziune. Ei caracterizează capilara prin greutatea picăturii mt_1. Cel mai mic timp de picurare, de la care I este constant, îl numesc *timpul de picurare critic*, care, fără gelatină, variază în jur de 4 s (în concordanţă cu descoperirea lui J. Maas [11] şi în prezenţa gelatinei se micşorează cam la 2 s). Sub 0,006% gelatină, I este foarte sensibil [53] la variaţia lui t_1 şi a concentraţiei gelatinei. De la 0,006 la 0,014% gelatină, I este practic constant.

Acest mod de variaţie a lui I în funcţie de timpul de picurare t_1 îl întrebuinţează şi L. Meites, T. Meites [54], [55] în cîteva lucrări.

Ei au observat că, în unele cazuri şi fără gelatină, I în dependenţă de t_1 este constant numai într-un anumit domeniu al timpului de picurare. Prin adăugare de gelatină se măresc deviaţiile de la ecuaţia lui Ilkovič.

În toate lucrările despre influenţa constantelor capilarei asupra valorii constantei curentului de difuziune, amintite pînă acum, afară de lucrarea lui A. A. V l č e k [36] au fost schimbate mărimile m şi t_1 numai prin variaţia înălţimii rezervorului, ceea ce înseamnă că m şi t_1 au depins una de alta, astfel încît nu s-a putut determina, care dintre cele două mărimi cauzează deviaţiile de la ecuaţia lui Ilkovič. Creşterea iniţială a constantei curentului de difuziune, atribuită timpului scurt de picurare ($<1{,}5$ s) este mai ales cauzată de viteza mare de scurgere a mercurului. A. A. V l č e k [36], aşa cum s-a spus, a demonstrat cu ajutorul reglării timpului de picurare, că pentru o viteză de scurgere obişnuită, de aproximativ $2.10^{-3}\,gs^{-1}$, ecuaţia lui Ilkovič este valabilă şi la timpuri de picurare considerabil de scurte. Se pare că metodele descrise pentru verificarea ecuaţiei curentului de difuziune nu sînt potrivite pentru determinarea abaterilor cauzate de difuziunea sferică şi cu tot numărul lor mare, lucrările nu sînt convingătoare şi nu pot explica din ce cauză în majoritatea cazurilor corespunde mult mai bine ecuaţia simplă a lui Ilkovič. Compararea curenţilor medii teoretici şi a celor găsiţi experimental se loveşte de imposibilitatea determinării precise a coeficienţilor de difuziune, variaţiile lui $\frac{i_d}{h^{1/2}}$ cu înălţimea rezervorului sau variaţiile lui I în funcţie de y sînt de cele mai multe ori neînsemnate, de circa 5%; în afară de aceasta, valorile găsite experimental au prezentat totdeauna diferenţe foarte mari. După cum se va arăta, acest mod este de la început complicat prin faptul că se deosebesc condiţiile experimentale de condiţiile în care au fost deduse ecuaţiile curentului de difuziune. Prin polarizarea picăturii se ajunge la sărăcirea soluţiei în jurul electrodului, astfel încît nu se respectă condiţia de bază, anume că în jurul electrodului picător concentraţia este aceeaşi cu cea din interiorul soluţiei, aşa cum s-a demonstrat la studiul curbelor $i-t$.

4. Studiul variaţiei curentului instantaneu în funcţie de timp. (*Curbele* $i-t$). Un mod important de verificare a ecuaţiei lui Ilkovič, eventual a ecuaţiei corectate, este cercetarea dependenţei curentului instantaneu faţă de timp, ceea ce înseamnă înregistrarea curbelor $i-t$ în timpul vieţii unei picături. Metoda cere ca aparatul de înregistrare să înregistreze fidel şi îndeajuns de repede variaţiile curentului în funcţie de timp. Pentru acest scop este foarte potrivit galvanometrul cu coardă Kipp & Lonen, Delft Holandsko, care are rezistenţă interioară, perioada

de oscilare de $\frac{1}{50}$ pînă la $\frac{1}{60}$ s şi o mare sensibilitate sau, eventual, un oscilograf bun. În cele ce urmează se va vorbi despre curbele $i-t$ la potenţialele curentului de difuziune limită. După ecuaţia lui Ilkovič, curbele $i-t$ trebuie să fie parabole de ordinul $\frac{1}{6}$; după ecuaţia corectată (v. ecuaţia (55)) este vorba de o parabolă compusă, în a cărei ecuaţie exponentul trebuie să fie mai mare decît $\frac{1}{6}$, mărimea lui fiind funcţie de constantele capilarei şi de coeficientul de difuziune. Cel mai convenabil mod de analiză a curbelor $i-t$ este exprimarea dependenţei log i faţă de log t, care, pentru ecuaţia lui Ilkovič trebuie să fie o dreaptă cu exponentul $\frac{1}{6}$; din ecuaţia corectată a lui J. Koutecký [32] se poate demonstra [42] că şi în acest caz dependenţa logaritmică este o dreaptă în intervalul de la 0,01 pînă aproape de 30 s, dar exponentul este mai mare decît $\frac{1}{6}$. Raportul curentului mediu de difuziune $\bar{i}_d$ faţă de curentul instantaneu maxim, i_{dm}, după ecuaţia lui Ilkovič, trebuie să fie egal cu $\frac{6}{7}$, iar după ecuaţia corectată ceva mai mic decît $\frac{6}{7}$ (circa 0,844).

În anul 1948, L. F. Steghart [56] analizînd desfăşurarea curbelor $i-t$, a găsit că ea nu corespunde relaţiei $i = k\,t^{1/6}$ şi anume a găsit ca exponent pentru t ($i = k\,t^x$) la începutul creşterii picăturii valoarea $\frac{2}{3}$ şi spre sfîrşitul picăturii $\frac{1}{3}$. Explicaţia acestui fenomen nu a dat-o, dar a menţionat că el nu are influenţă în determinările analitice.

În acelaşi an, H. A. Mc Kenzie [57] a cercetat curbele $i-t$ ale curentului de difuziune în soluţie de plumb, cadmiu şi oxigen, în prezenţa gelatinei. Curbele obţinute au avut forma unei parabole cu exponentul $\frac{1}{3}$, cu o mică discontinuitate după 0,3 s (la $t = 0{,}4$ s). Reprezentarea acestor curbe în coordonate logaritmice a dat aproape o dreaptă cu coeficientul unghiular de 0,29.

Raportul curentului mediu de difuziune $\bar{i}_d$ faţă de cel maxim (determinat grafic) a fost 0,775, în concordanţă cu lucrările lui J. H. Schulman şi a colaboratorilor săi [58], care au găsit valoarea 0,80 în locul valorii teoretice a lui Ilkovič de 0,859.

J. K. Taylor, R. E. Smith şi I. L. Cooter [59] au studiat curbele $i-t$ în soluţie de Cd^{2+} 3.10^{-3} în KCl 0,1 N cu adaos de gelatină, folosind o capilară cu un timp de picurare de 3,5 s. Ei au înregistrat mersul curentului în funcţie de timp cu un oscilograf catodic cu amplificator şi au reprezentat curbele obţinute în coordonate logaritmice.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru punctele corespunzătoare timpurilor 0; 0,1; 0,5; 1,0 şi 2,0 s au fost situate tangentele doar spre sfîrşitul picăturii (3,5 s). Aceste tangente ale coeficienţilor unghiulari au avut valorile: 0,82; 0,31; 0,249; 0,227; 0,186. Deviaţia de la ecuaţia lui Ilkovič este cea mai mare la început, apare însă la toate timpurile.

L. Airey şi A. A. Smales [60] au cercetat curbele $i-t$ ale cadmiului lăsînd ca picătura într-un caz să cadă liber, iar în alt caz să fie reglată electromagnetic. Ei au găsit că curbele $i-t$ nu corespund parabolei cu exponentul $\frac{1}{6}$, cînd curentul la începutul picăturii este foarte mic. Această micşorare a curentului a fost explicată de ei prin sărăcirea soluţiei în jurul electrodului picător, care se transmite la picătura următoare. Ipoteza asupra sărăcirii soluţiei în jurul picăturii prin polarizarea anterioară a fost făcută aproape concomitent de J. Mašek [61] la studiul creşterii discontinue a curentului la electro-reducerea nitraţilor.

G. I. Smith [62] a studiat curbele $i-t$ ale zincului pe care le-a înregistrat cu polarograful obişnuit şi folosind capilare cu durata lungă de picurare (16 s pînă la 8 min). Curbele $i-t$ obţinute au avut forma apropiată parabolei de ordinul 1/2. Aceste condiţii experimentale însă fac excepţie de la condiţiile polarografice obişnuite.

T. Kambara, M. Luzuki şi I. Tachi [63] au înregistrat curbele $i-t$ ale taliului, cadmiului, cobaltului, hidrogenului şi a nitrobenzenului, şi au găsit pentru intervale de timp diferite, diferiţi coeficienţi unghiulari, avînd valorile cuprinse între $\frac{1}{3}$ şi 0,22. De asemenea, J. J. Mac Donald şi F. E. W. Wetmore [35] au găsit că înclinarea curbelor $i-t$ ale cuprului în acid sulfuric corespunde aproape unei drepte cu coeficientul $x = 0{,}225$.

L. Meites şi T. Meites [64] sînt de părere că curbele $i-t$ corespund ecuaţiei corectate pentru timpurile mai mari de 1 s (pentru întregul timp de picurare 3,5 s).

Gardner [65], porneşte de la rezultatele experimentale ale lui J. K. Taylor şi colaboratori [59] şi compară curbele $i-t$ găsite cu cele stabilite teoretic după ecuaţia simplă şi cea corectată pentru difuziunea sferică. Nici cu corecţia pentru variaţia scurgerii nu se ajunge la o concordanţă cu curbele teoretice.

Un studiu aprofundat al curbelor $i-t$ a fost făcut de A. A. Vlček [36], care le-a înregistrat oscilografic. El a cercetat influenţa timpului de picurare, a vitezei de scurgere şi a gelatinei şi a găsit că la Tl^+ şi Cd^{2+}, în absenţa gelatinei, există o concordanţă a curbei $i-t$ experimentală cu cea teoretică a lui Ilkovič după corecţia pentru variaţia vitezei de scurgere

începînd de la 0,1 s. Dependenţa logaritmică $i-t$ după corecţia pentru variaţia vitezei de scurgere în funcţie de timp este practic o dreaptă, cu o înclinare numai puţin diferită; astfel, în intervalele 0,05 pînă la 0,1 s, $x = 0{,}185$, iar de la 0,1 la 3,95 s, $x = 0{,}170$. V l č e k atribuie gelatinei o influenţă defavorabilă, cauzînd deviaţii de la ecuaţia lui Ilkovič. J. J. L i n g a n e [66], în acelaşi an, a ajuns la aceeaşi concluzie ca şi Vlček, anume că principala cauză a deviaţiei curbelor $i-t$ de la cele teoretice este variaţia vitezei de scurgere a mercurului.

Din această trecere în revistă se poate observa că rezultatele experimentale ale studiului curbelor $i-t$ diferă după diferiţi autori, iar curbele $i-t$ obţinute experimental se deosebesc de curbele $i-t$ calculate atît după ecuaţia simplă a lui Ilkovič, cît şi după ecuaţia, care ia în considerare caracterul sferic al difuziunii.

În anul 1953, studiul curbelor $i-t$ a intrat într-o nouă fază, mai promiţătoare; un studiu nou a lămurit curentul de difuziune, explicînd prin aceasta şi cauzele diferenţelor obţinute pînă atunci. În acest an, W. H a n s şi W. H e n n e [67] au publicat o comunicare provizorie despre studiul curbelor $i-t$ pe prima picătură, adică pe picătura ce se formează, neinfluenţată de polarizarea anterioară, în soluţie, în care concentraţia depolarizantului în jurul picăturii este la fel cu concentraţia lui analitică.

În acelaşi an, I. S m o l é r [68] a descris şi a întrebuinţat capilara orizontală, care, în afară de avantajele pentru practica analitică cum ar fi micşorarea oscilaţiilor galvanometrului, a adus rezultate şi din punct de vedere teoretic, deoarece condiţiile [69] de la vîrful capilarei sînt de aşa natură că nu are loc transportul polarizării de concentraţie.

W. H a n s, W. H e n n e şi E. M a u r e r [70] au construit un dispozitiv special pentru obţinerea curbelor $i-t$ pe prima picătură. În circuitul polarografic, au intercalat o rezistenţă mare (20 MΩ), care a lăsat să treacă doar un curent neînsemnat, insuficient pentru polarizarea soluţiei din jurul capilarei; la înregistrarea cu galvanometrul cu coardă se observă numai o slabă vibraţie la detaşarea picăturii. Această vibraţie se întăreşte electronic şi cu ajutorul unui releu se întrerupe rezistenţa intercalată, astfel că în acelaşi timp se aduce în circuitul polarografic tensiunea din derivaţia corespunzătoare. La intrarea în funcţiune a acestui aparat electronic, prima picătură, după stabilirea în mod automat, a curentului, face legătura cu tensiunea de polarizare, cu întîrziere de aproximativ 5 milisecunde şi astfel se obţine curba $i-t$ a picăturii dinainte nepolarizată. Cu ajutorul acestui aparat autorii au înregistrat curbele $i-t$ întrebuinţînd un galvanometru cu coardă cu amplificator. Ei au studiat

mai ales taliul şi cadmiul, totdeauna cu un adaos de gelatină. Comparînd curbele $i-t$ calculate cu cele teoretice, au găsit, că curbele $i-t$ a primei picături se apropie de ecuaţia corectată pentru difuziunea sferică; pentru diferenţa mică existentă au introdus o corecţie proprie, empirică. Curbele $i-t$ la a doua şi la picăturile următoare au prezentat un curent mai mic la începutul picăturii, ca urmare a sărăcirii soluţiei, cauzată de polarizarea pe picăturile anterioare. Autorii [70] au ales un mod de exprimare a datelor experimentale inutil vast — au reprezentat curbele $i-t$ într-o formă originală. La un aşa mod de reprezentare este greu de analizat caracterul şi mărimea deviaţiei curbei de la forma ideală şi desfăşurarea curbei nu poate fi caracterizată numeric. Apoi nu au acordat destulă atenţie studiului celei de-a doua curbe şi a altor curbe în serie, care au mare însemnătate practică, fiindcă toate curbele polarografice înregistrate pînă acum au luat naştere pe picăturile în serie.

Trecem în revistă rezultatele despre curbele $i-t$ obţinute în laboratorul nostru în ultimul timp, executate de I. Smolér [43], [68], [69] cu colaborarea lui J. Kůta [42]. Smolér a început studiul curbelor $i-t$ în acelaşi timp cu Hans; el a eliminat transportul polarizării de concentraţie cu ajutorul altei metode şi a dus mai departe descoperirile lui Hans care a întrebuinţat metoda primei picături.

Principala cauză de dezacord între deducerile teoretice şi a celor găsite experimental asupra mersului curbelor reprezentînd variaţia curentului în funcţie de timp, constă în transportul polarizării de concentraţie de la picătură la picătură. Acest fenomen nedorit poate fi împiedicat în două moduri: fie întrebuinţînd aşa-numitele prime picături, adică cele la care este aplicat potenţialul instantaneu cu începerea creşterii lor, fie întrebuinţînd capilare înclinate (orizontale sau întoarse cu vîrful în sus), la care, spre deosebire de capilarele verticale după fiecare picurare se ajunge la un flux în jurul vîrfului; acest flux egalează micşorarea concentraţiei de la vîrful capilarei, cauzat de polarizarea pe picătura precedentă.

Curbele $i-t$ pot fi obţinute pe prima picătură prin stabilirea circuitului după Hans, sau prin întrebuinţarea ciocănaşului [71] sincronizat cu stabilirea circuitului, sau mecanic, cu deschiderea robinetului unit cu capilara, care este în legătură cu rezervorul de mercur prin tubul de cauciuc, după K. Micka şi I. Smolér [72]. Prin închiderea robinetului, coloana de mercur este întreruptă, curentul electric nu poate traversa capilara şi mercurul nu picură. Prin deschiderea robinetului se restabileşte curentul şi în acelaşi timp mercurul începe să picure. Toate cele trei metode dau aceleaşi rezultate, prima metodă este însă cea mai comodă.

Scanned with OKEN Scanner

Curbele $i-t$ obţinute în condiţiile de mai sus (figura 10) corespund exact ecuaţiei corectate pentru difuziunea sferică a lui J. Koutecký [32]. Dependenţa logaritmică a curentului faţă de timp este, spre deosebire de cea de pe a doua picătură, o dreaptă (v. figura 11); coeficientul este totdeauna mai mare decît $\frac{1}{6}$, cerut de ecuaţia simplă a lui Ilkovič. Cu toate că dependenţa curentului faţă de timp, după ecuaţia corectată nu este o parabolă, practic, se apropie foarte mult de forma parabolei. Forma logaritmică a acestei curbe în condiţiile obişnuite este o dreaptă; deviaţiile de la dreaptă se observă la timpuri mai mici de 0,01 s şi mai mari de 30 s. Din această cauză, mersul curbelor $i-t$ teoretice şi a celor găsite experimental (numai la prima picătură) poate fi caracterizat printr-un simplu număr — exponentul parabolei. După cum reiese din ecuaţia pentru difuziunea sferică (ecuaţia (55)), termenul de corecţie depinde de mărimea coeficientului de difuziune, de timpul de picurare, însă în primul rînd de mărimea vitezei de scurgere. Dacă se calculează curentul mediu pentru valorile obişnuite $D = 10^{-5}$ cm²/s, $t = 5$ s şi $m = 2{,}0$ mg/s după ecuaţia simplă (ecuaţia (23)) şi cea corectată (ecuaţia (55)) se obţine pentru curentul corectat pentru difuziune sferică o creştere de +16%; pentru valoarea extrem de mică a lui $m = 0{,}1$ mg se obţine o creştere de 70%.

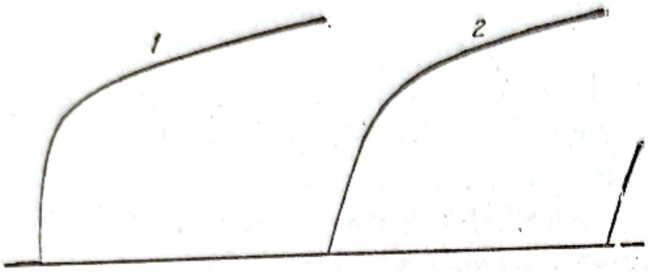


Fig. 10. — Curba $i-t$:
1 — la prima picătură; 2 — la a doua picătură, fără gelatină.

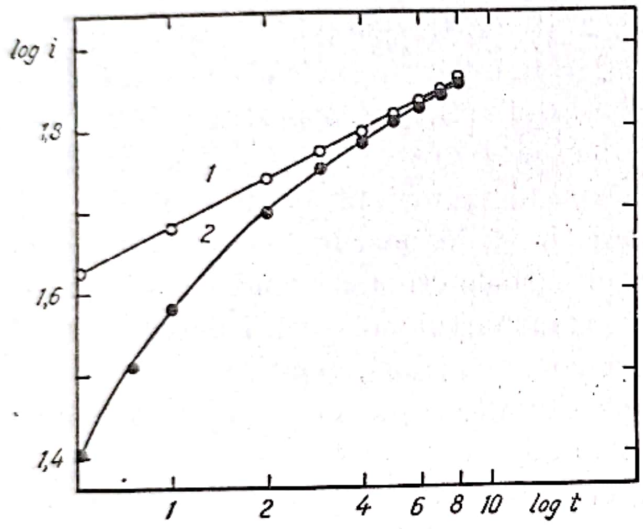


Fig. 11. — Dependenţa logaritmică a curbelor $i-t$ din fig. 10.

De asemenea, exponentul parabolei nu este constant, ci depinde de parametrii D, m şi t. Exponentul calculat astfel pentru Tl^+ cu $m = 2$ mg/s şi $t = 5$ s şi cu coeficienţii de difuziune la o diluare infinită (tabela 2) este 0,188 iar pentru Cd^{2+} este 0,183. Şi aceste valori au fost găsite expe-

rimental la prima picătură. Pentru valorile mici ale lui m, exponentul creşte, iar pentru cazul extrem $t = 60$ s, $m = 0{,}1$ mg/s, atinge valoarea 0,230, care a fost, de asemenea, găsită experimental. Pentru un mare număr de depolarizanţi anorganici şi organici exponentul găsit a fost totdeauna mai mare decît $\frac{1}{6}$ şi în concordanţă cu ecuaţia corectată pentru difuziunea sferică.

Condiţiile experimentale pentru această verificare pe primele picături au fost alese astfel, încît influenţa curentului de capacitate (concentraţia obişnuită a depolarizantului de $3-4.10^{-3}$ m să fie neglijabilă), iar cînd s-au întrebuinţat concentraţii mai mici s-a efectuat şi corecţia pentru curentul de capacitate, care a fost atît calculat, cît şi măsurat.

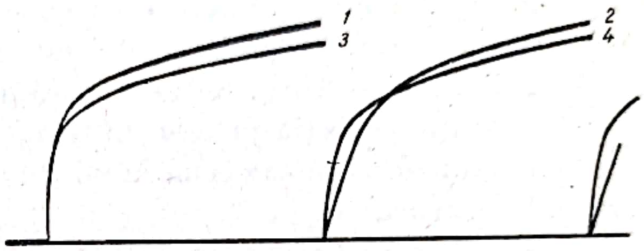


Fig. 12.— Influenţa adaosului de gelatină asupra curbelor $i - t$ înregistrate cu capilara verticală; $CdSO_4$ 4.10^{-3}m, K_2SO_4 0,1m.
1 — prima picătură; *2* — a doua picătură fără gelatină; *3* — prima picătură; *4* — a doua picătură cu gelatină.

De asemenea, s-a ţinut seamă de corecţia pentru variaţia vitezei de scurgere în funcţie de timp, care a fost considerată drept cauza principală a deviaţiilor curbelor $i-t$ de la cele teoretice; ea a fost calculată după ecuaţia lui G. S. Smith [34]. La capilarele polarografice obişnuite şi folosind un galvanometru cu coardă cu care se pot sezisa curenţii pentru timpurile de la 0,1 s în sus, corecţiile pentru variaţia vitezei de scurgere sînt neglijabile şi influenţa lor asupra valorii exponentului curbelor $i-t$ este între limitele erorilor experimentale. Un adaos de gelatină nu influenţează asupra formei curbei curentului de difuziune pe prima picătură, micşorează însă valoarea curentului (curba 3, figura 12). Studiul curbelor $i-t$ pe prima picătură a lămurit şi curenţii pe picăturile în serie. Forma curbelor $i-t$ pe a doua picătură la potenţialele curentului de difuziune limită se deosebeşte de forma curbelor $i-t$ de pe prima picătură, deoarece curentul la începutul picăturii este totdeauna mai mic decît la prima picătură, ca o consecinţă a sărăcirii soluţiei de la vîrful capilarei. Forma curbelor $i-t$ a picăturilor în serie nu poate fi definită precis; fiind foarte sensibilă la prezenţa urmelor de substanţe superficial active, nu poate fi reprodusă cu uşurinţă. Aşa se poate explica varietatea datelor anterioare din literatură despre curbele $i-t$. Curbele care reprezintă variaţia curentului în funcţie de timp pe picăturile în serie, obţinute în soluţii lipsite complet de substanţele superficial active, nu au o formă parabolică, ci

forma lor corespunde hiperbolei $y = \frac{x}{ax + b}$ aproape pe toată întinderea curbei $i—t$. La un adaos de gelatină ele trec la forma parabolică, ceea ce dovedeşte micşorarea transportului polarizării de concentraţie (figura 12, curbele 2 şi 4). Aceasta se explică prin faptul că probabil filmul de adsorbţie al gelatinei din jurul picăturii ia cu sine o parte mai mare sau mai mică de soluţie epuizată din jurul electrodului.

În soluţia foarte pură, valoarea curentului de difuziune mediu pe a doua picătură şi pe picăturile următoare este cu 15—20% mai mică decît la prima picătură, ca urmare a transportului polarizării de concentraţie la capilarele obişnuite. După cum s-a amintit, influenţa difuziunii sferice se manifestă la capilarele obişnuite pe prima picătură printr-o creştere de aproximativ 16%. Aceasta înseamnă că prin transportul polarizării de concentraţie corecţia pentru difuziunea sferică este compensată destul de exact şi din acest motiv ecuaţia lui Ilkovič este perfect valabilă şi pentru celelalte picături.

Adaosul de gelatină produce o scădere a curentului atît pe prima picătură (aproximativ cu 8%) cît şi pe a doua picătură. Pe a doua picătură însă gelatina împiedică în mare măsură, transportul polarizării de concentraţie, ceea ce se manifestă prin creşterea curentului la începutul picăturii, dar curentul total (spre sfîrşitul picăturii) scade; aceste două influenţe de pe a doua picătură se compensează din nou (v. curbele 2 şi 4 din figura 12). Astfel, curentul mediu pe a doua picătură practic nu se schimbă după adăugarea gelatinei. Din aceste experienţe reiese o concluzie foarte importantă pentru practica analitică şi anume: cantitatea mică de gelatină (de aproximativ 0,01%) care cauzează reducerea maximului, nu are influenţă asupra înălţimii curbei.

Condiţii favorabile pentru studiul curbelor $i—t$ sînt la capilarele orizontale sau înclinate, unde nu sînt deosebiri esenţiale în desfăşurarea curbelor $i—t$ la prima picătură şi la celelalte următoare, astfel încît curbele curenţilor medii, obişnuiţi în polarografie, sînt apropiate celor teoretice după ecuaţia corectată. Curbele obţinute la picăturile în serie sînt parabole cu exponentul corespunzător corecţiei pentru difuziunea sferică. Această circumstanţă favorabilă este cauzată de faptul că la aceste capilare soluţia se mişcă în mod regulat de sus în jos de-a lungul suprafeţei capilarei, împiedicînd astfel transportul polarizării de concentraţie de la picătură la picătură. Dimpotrivă, la capilarele verticale obişnuite, soluţia rămîne liniştită la vîrful capilarei şi polarizarea de concentraţie nu poate fi egalată prin agitarea de scurtă durată produsă după căderea picăturii şi picătura următoare creşte în soluţia sărăcită de depolarizant. Curba polarografică

Scanned with OKEN Scanner

la capilara înclinată trebuie să corespundă desfăşurării teoretice şi să dea un curent mediu mai mare cu suma corespunzătoare corecţiei pentru difuziunea sferică. În acest scop, cel mai avantajos este să se întrebuinţeze aceeaşi capilară în două poziţii diferite, însă cu capilara orizontală timpul de picurare este prea scurt. Din acest motiv curba polarografică şi curbele $i-t$ au fost înregistrate, folosind capilara întoarsă cu vîrful în sus, în care caz, de asemenea nu are loc transportul polarizării de concentraţie (v. curbele $i-t$ în partea superioară a figurii 13) şi aceeaşi capilară verticală (v. curbele $i-t$ din partea de jos a figurii 13), astfel încît în ambele poziţii, capilarele să aibă aceleaşi valori pentru m şi t_1. Curba polarografică (anormală) la capilara întoarsă cu vîrful în sus a fost cu 14% mai mare decît la capilara verticală; de asemenea curentul mediu calculat din curbele $i-t$ la capilara cu vîrful în sus, a fost cu aceeaşi valoare mai mare.

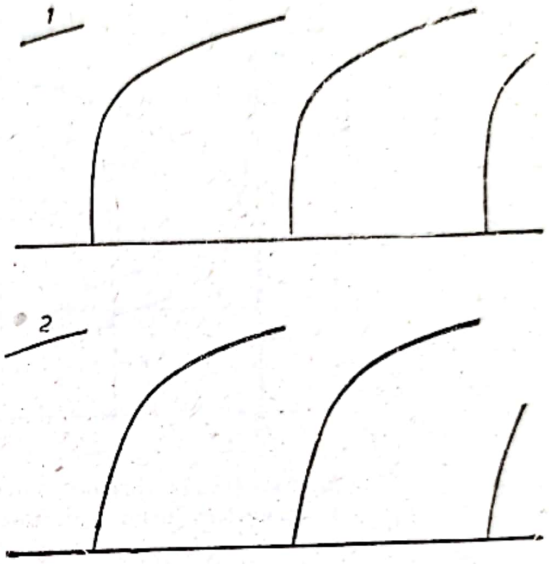


Fig. 13.— Curbele $i-t$ la capilara verticală şi la cea întoarsă cu vîrful în sus, fără gelatină. Tl_2SO_4 4.10^{-3} m, K_2SO_4 0,1m.

Sus: capilara cu vîrful întors în sus; jos: capilara cu vîrful întors în jos.

În concluzie, se poate afirma că, curbele reprezentînd variaţia curentului în funcţie de timp şi curbele obişnuite polarografice, corespund cu o exactitate considerabilă ecuaţiei corectate pentru difuziunea sferică la depolarizanţi în absenţa gelatinei, atîta timp cît influenţa transportului polarizării de concentraţie este eliminată.

Curbele $i-t$ şi curbele polarografice care sînt obţinute pe picăturile în serie cu capilara obişnuită verticală, concordă atît în absenţa gelatinei, cît şi în prezenţa gelatinei cu ecuaţia lui Ilkovič, deoarece corecţia pentru difuziunea sferică este compensată de polarizarea de concentraţie.

Măsurarea curentului într-un anumit interval de existenţă a picăturii

E. Wåhlin şi Å. Bresle [73] au construit un aparat, cu care se poate înregistra curentul numai într-un anumit interval al existenţei picăturii. Picătura de mercur este detaşată cu ajutorul unui ciocănaş de exemplu, totdeauna la timpul de 5,02 s. Curentul este înregistrat numai într-un anumit interval, de exemplu de la 4,5 la 5 s. Îndată ce picătura cade, circuitul este întrerupt, astfel încît înregistratorul rămîne în poziţia

corespunzătoare timpului de 5 s, pînă cînd picătura următoare atinge timpul de 4,5 s şi întreg procesul se repetă. În modul acesta se poate înregistra curentul instantaneu în locul curentului mediu. Å. B r e s l e [74] a întrebuinţat acest aparat la măsurarea curenţilor instantanei pentru verificarea ecuaţiei corectate a curenţilor de difuziune şi a găsit anumite deviaţii de la ecuaţia corectată. Din lucrare însă nu reiese clar dacă s-a înregistrat transportul polarizării de concentraţie, chiar dacă influenţa ei în acest mod de măsurare a curentului nu este prea mare.

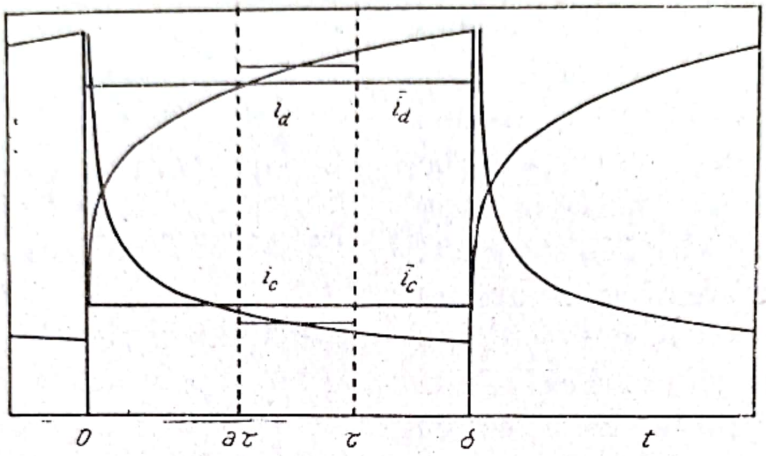


Fig. 14. — Măsurarea curentului de difuziune şi a curentului de capacitate într-un anumit interval a existenţei picăturii.

K. K r o n e n b e r g e r, H. S t r e h l o w şi A. W. E l b e l [75] au făcut o adaptare specială la polarograf, care face posibilă înregistrarea curentului numai într-un anumit interval al existenţei picăturii şi îl recomandă pentru scopurile practice. Ca avantaj, indică micşorarea oscilaţiilor şi mărirea sensibilităţii, deoarece curentul de difuziune măsurat este într-o oarecare măsură mai mare decît curentul de difuziune mediu, iar curentul de capacitate dimpotrivă este mai mic decît curentul de capacitate mediu (v. figura 14). Măsurarea curentului începe în timpul αt ($t < t_1$; $0 < \alpha < 1$) şi se termină în timpul t, măsurarea oprindu-se în această poziţie, pînă ce la picătura următoare se atinge din nou timpul αt.

Electrodul picător de amalgam de mercur

La polarizarea anodică a electrodului de mercur picător în care metalul este dizolvat, se obţine oxidarea atomilor metalului la ionii respectivi şi se observă un curent anodic, reglat de viteza de difuziune a atomilor metalelor din picătura de mercur. Dacă se ţine seama de difuziunea liniară, acest curent este dat de ecuaţia lui Ilkovič (v. ecuaţia (23)). La analiza caracterului difuziunii sferice este necesar să se ia în considerare

faptul, că la difuziunea din interiorul picăturii spre suprafața sferică a elementului, spațiul de difuziune este mai mic decît la suprafața plană, ceea ce se manifestă prin membrul negativ din ecuația lui Ilkovič. H. Strehlow și M. v. Stackelberg [27] scriu această ecuație pentru curentul mediu, corectată sub forma

$$\bar{i}_d = 0{,}627\, n F C D^{1/2} m^{2/3} t_1^{1/6} \left(1 - \frac{B D^{1/2} t_1^{1/6}}{m^{1/3}}\right), \qquad (63)$$

în care, după cercetările noi ale lui M. v. Stackelberg și V. Toome [29] constanta B trebuie să aibă valoarea, după J. Koutecký [32], $B = 3{,}4$.

7.8. COEFICIENȚII DE DIFUZIUNE

La calcularea mărimii curenților de difuziune este necesar să se cunoască valoarea coeficienților de difuziune a depolarizanților. În literatură se găsesc pînă în prezent foarte puține valori experimentale ale coeficienților de difuziune în condițiile polarografice (adică exces de electrolit); în afară de aceasta sînt și puțin precise. Cu o primă aproximație se pot întrebuința valorile coeficienților de difuziune ai ionilor calculați și conductivitatea lor echivalentă la o diluare infinită Λ_∞, iar pentru moleculele neutre (fără sarcini) se poate întrebuința în unele cazuri pentru calcul, legea Stokes-Einstein.

W. Nernst [76] a dedus următoarea relație pentru coeficientul de difuziune al ionului la o diluare infinită, D_∞

$$D_\infty = \frac{RT}{nF^2} \Lambda_\infty . \qquad (64)$$

Dacă se înlocuiesc valorile pentru $R = 8{,}317$ volt coulomb/grad și pentru $F = 96\,500$ coulombi, atunci la 25°C, coeficientul de difuziune este

$$D_\infty = \frac{2{,}67 \cdot 10^{-7} \Lambda_\infty}{n} . \qquad (65)$$

La temperatura de 20°C, care este de asemenea adesea întrebuințată, această constantă este $2{,}617.10^{-7}$. Pentru informație sînt date în tabela 2 valorile unor ioni, dintre care o parte au fost preluate de la I. M. Kolthoff și J. J. Lingane [77] și altă parte calculate din conductivitatea la o diluare infinită după B. E. Conway [78].

Coeficientul de difuziune depinde de temperatură (v. p. 60); coeficientul de temperatură a coeficientului de difuziune a majorității ionilor este aproximativ 3%/grad.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru moleculele neutre este valabilă legea lui Einstein-Stokes

$$D = \frac{RT}{F} \frac{1}{6\pi\eta r}, \tag{66}$$

cu condiţia ca particula să fie rotundă şi mai mare decît moleculele dizolvantului.

Tabela 2

Coeficienţii de difuziune a unor ioni la o diluare infinită pentru 25°C

Ionul	Λ_∞ / $\Omega^{-1}\,cm^2$	$D_\infty\,10^5$ / $cm^2\,s^{-1}$	Ionul	Λ_∞ / $\Omega^{-1}\,cm^2$	$D_\infty\,10^5$ / $cm^2\,s^{-1}$
H^+	350	9,34	OH^-	196	5,23
Li^+	39	1,04	Cl^-	76	2,03
K^+	74	1,98	NO_3^-	72	1,92
Na^+	50,5	1,35	IO_3^-	41	1,09
NH_4^+	73,4	1,96	IO_4^-	54,4	1,45
Cs^+	79	2,11	BrO_3^-	54	1,44
Ag^+	61,9	1,65	SO_4^{2-}	81	1,08
Tl^+	75	2,00	CrO_4^{2-}	80	1,07
Mg^{2+}	53,06	0,71			
Ca^{2+}	59,5	0,79	CH_3-COO^-	41	1,09
Sr^{2+}	59,46	0,79	$C_6H_5-COO^-$	32,3	0,86
Ba^{2+}	63,64	0,85			
Cd^{2+}	54	0,72	$HC_2O_4^-$	40,2	1,07
Zn^{2+}	54	0,72	$C_2O_4^{2-}$	74,1	0,99
Cu^{2+}	54	0,72	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	100	0,84
Ni^{2+}	52	0,69	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	110,5	0,74
Pb^{2+}	73	0,95			

Raza r a moleculei poate fi calculată din greutatea moleculară M şi densitatea substanţei d în stare solidă

$$M = \frac{4}{3}\pi r^3 N d, \tag{67}$$

unde N este numărul lui Avogadro.

Invers, din mărimea curentului de difuziune, dacă se cunosc ceilalţi factori, se poate calcula valoarea reală a coeficientului de difuziune a depolarizantului în diferite concentraţii ale electrolitului indiferent, eventual în diferiţi electroliţi. Ecuaţia lui Ilkovič (eventual cea corectată) este deci relaţia electrochimică simplă, din care se pot determina coeficienţii de difuziune reală pentru mediul dat. Valorile cele mai precise ale coeficienţilor de difuziune pot fi calculate din ecuaţia corectată, în condiţii expe-

Scanned with OKEN Scanner

rimentale corespunzătoare. [M. v. Stackelberg [41], [79] şi colaboratorii au atribuit o mare atenţie determinării coeficienţilor de difuziune a depolarizanţilor şi au comparat valorile obţinute cu valorile obţinute după metoda lui F. G. Cotrell [80] din curenţii limită, cu condiţia simplă de difuziune liniară. Unele rezultate obţinute în acest mod, sînt trecute în tabela 3, în funcţie de concentraţia şi calitatea electrolitului

Tabela 3

Determinarea valorilor coeficienţilor de difuziune pentru concentraţii diferite ale electrolitului indiferent la 25°C (cm^2/s)

Concentraţia electrolitului indiferent mol/l	$D.10^6$ pentru Ag^+ în	$D.10^6$ pentru Tl^+ în			$D.10^6$ pentru Pb^{2+} în		$D.10^6$ pentru Cd^{2+} în	
	KNO_3	KNO_3	KCl	NaCl	KNO_3	KCl	KNO_3	KCl
0,01	15,85	—	—	—	8,76	8,99	—	7,15
0,1	15,32	18,2	17,4	17,7	8,28	8,67	6,90	7,15
1,0	15,46	16,5	15,7	15,0	8,02	9,20	6,81	7,90
3,0	—	—	13,5	9,2	—	8,14	—	7,90

Concentraţia electrolitului indiferent mol/l	$D.10^5$ pentru Zn^{2+} în			$D.10^6$ pentru IO_3^- în		$D.10^6$ pentru $[Fe(CN)_6]^{4-}$ în	$D.10^6$ pentru $[Fe(CN)_6]^{3-}$ în
	KNO_3	KCl	NaOH	KCl	NaCl	KCl	KCl
0,01	6,6	6,76	—	—	—	—	7,84
0,1	6,38	6,73	6,54	10,15	10,01	6,50	7,62
1,0	6,2	7,23	5,13	9,89	8,92	6,32	7,63
3,0	—	7,69	4,18	9,36	7,24	6,2	7,36

Concentraţia electrolitului indiferent mol/l	$D.10^6$ pentru acidul ascorbic *) în		
	KNO_3	KCl	NaCl
0,1	10,11	10,25	10,27
1,0	9,50	9,91	9,44
2,0	8,95	9,74	8,20
3,0	—	9,35	7,27

*) Valoarea extrapolată pentru diluarea infinită $D_\infty = 10{,}3.10^{-6}$ cm^2/s.

indiferent. Din tabelă reiese, că în majoritatea cazurilor, prin creşterea concentraţiei electrolitului indiferent (forţei ionice) se micşorează coeficientul de difuziune.

Scanned with OKEN Scanner

Influenţa concentraţiei electrolitului indiferent este însă probabil foarte complicată şi se manifestă datorită acţiunii forţelor interionice, prin variaţia razei particulelor ce difuzează, prin influenţa formării de complecşi şi prin variaţia viscozităţii.

Micşorarea considerabilă a coeficienţilor de difuziune după adăugarea electrolitului indiferent deja în concentraţie mai mică decît (0,01 m) este probabil datorită influenţei forţelor interionice.

Creşterea coeficienţilor de difuziune, de exemplu, la Pb^{2+} şi Cd^{2+}, este cauzată de formarea complecşilor $[PbCl]^{+}$, $[PbCl_3]^{-}$ şi $[PbCl_4]^{2-}$. Cu toate că ionii Cl^{-} se leagă de atomul central, volumul particulelor este totuşi mai mic, deoarece micşorarea sarcinii cauzează micşorarea hidratării. La ionul $[PbCl_4]^{2-}$ se ajunge însă probabil din nou la o mărire de volum, ceea ce cauzează din nou micşorarea coeficientului de difuziune.

După legea lui Stokes, coeficientul de difuziune este invers proporţional cu viscozitatea η. În soluţiile de KNO_3 şi KCl, în intervalele date variaţiile viscozităţii sînt foarte mici, pe cînd în soluţiile de NaCl şi NaOH ele sînt destul de mari; din acest motiv se ajunge, de cele mai multe ori, la micşorarea coeficientului de difuziune. Totuşi, corecţia coeficienţilor de difuziune pentru variaţia viscozităţii în soluţia de NaCl nu duce la aceleaşi valori ca în KCl.

Metoda polarografică a fost întrebuinţată de C. L. Rulfs [81] pentru determinarea coeficienţilor de difuziune; din înălţimea curbei a fost determinată concentraţia ionilor care difuzează printr-o diafragmă de sticlă în anumite intervale de timp. Pentru vasul în care două spaţii de aceeaşi mărime sînt despărţite printr-o diafragmă este valabilă relaţia

$$KDt = \log C_0 - \log (C_0 - 2\,C_t),$$

unde

D — coeficientul de difuziune;
C_0 — concentraţia depolarizantului la începutul experienţei în prima parte a vasului;
C_t — concentraţia depolarizantului în a doua parte a vasului la timpul t.

Constanta vasului K poate fi determinată experimental, dacă se efectuează aceeaşi măsurătoare cu o substanţă a cărei coeficient de difuziune este cunoscut.

Coeficientul de difuziune al metalelor în mercur poate fi determinat din curentul de difuziune anodic, corespunzător dizolvării metalelor din electrodul de amalgam picător la cationii respectivi. N. H. Furman şi W. C. Cooper [82], [83] s-au folosit pentru acest scop de ecuaţia

Scanned with OKEN Scanner

lui Ilkovič, iar M. v. Stackelberg şi V. Toome [29] au întrebuinţat ecuaţia corectată pentru difuziunea sferică. Cîteva valori obţinute sînt trecute în tabela 4, pentru ilustrare.

Tabela 4

Coeficienţii de difuziune ai metalelor în mercur

Metalul	Temperatura în °C	$D.\ 10^5$ cm²/s	Autorul
Tl	25	0,99	Furman, Cooper
Cu	25	1,06	„ „
Sn	25	1,68	„ „
Bi	25	0,99	„ „
Cd	22	1,66	Stackelberg şi Toome
Pb	22	1,41	„ „ „
Na	22	0,80	„ „ „
In	22	1,47	„ „ „

7.9. INFLUENŢA VISCOZITĂŢII ŞI A FORMĂRII COMPLECŞILOR ASUPRA CURENTULUI DE DIFUZIUNE

Dintre mărimile din ecuaţia lui Ilkovič sînt influenţate de variaţia compoziţiei soluţiei, viteza de scurgere, m, timpul de picurare t_1 şi coeficientul de difuziune. Viteza de scurgere depinde puţin de compoziţia soluţiei, timpul de picurare t_1 însă este în mod considerabil influenţat de aceasta, dar variaţiile sînt mici, pentru că în ecuaţie apare ca $t_1^{1/6}$, în afară de aceasta, timpul de picurare poate fi uşor măsurat. Coeficientul de difuziune este direct influenţat de viscozitatea soluţiei. După legea lui Stokes-Einstein (ecuaţia (66)), coeficientul de difuziune este invers proporţional cu viscozitatea soluţiei η

$$D = \frac{K}{\eta}. \tag{68}$$

Astfel, pentru variaţia curentului de difuziune în funcţie de viscozitate, este valabilă relaţia

$$i_d = k\eta^{-1/2}, \tag{69}$$

sau

$$i_d\sqrt{\eta} = \text{const.} \tag{70}$$

Valabilitatea acestor relaţii este limitată de aplicabilitatea legii Stokes-Einstein care condiţionează ca particulele să fie sferice şi mult mai mari decît particulele dizolvantului. Acest raport este în multe cazuri satisfăcut, aşa cum a arătat V. Vítek [84].

D. M. Brasher şi F. R. Jones [85] au găsit confirmarea ecuaţiei [70] pentru cupru, plumb, cadmiu şi taliu în H_2SO_4 de concentraţie

de la 0,01 pînă la 18 N, cînd viscozitatea a crescut mai mult decît de 5 ori, cum şi pentru Zn^{2+} în NaOH de concentraţie 0,09 pînă la 7,1 N, unde s-a ajuns de asemenea la o variaţie a viscozităţii mai mare decît de 5 ori.

I. Vavruch [86], care a variat viscozitatea prin adăugare de zaharoză (pînă la 50%) a găsit că $i_d\sqrt{\eta}$ nu are o valoare constantă, ci creşte sistematic la plumb, cupru, cobalt, zinc şi taliu. Dimpotrivă, H. A. Mc Kenzie [87] a găsit că pentru un adaos pînă la 43% zaharoză această expresie este îndeajuns de satisfăcută, atît la cationii Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, cît şi la unele substanţe organice (acidul maleic, ascorbic, oranj II). Studiile vaste intreprinse de A. Scholander [88] au confirmat valabilitatea mulţumitoare a expresiei $i_d\sqrt{\eta}$. Acest autor a variat viscozitatea în unele cazuri pînă de 16 ori, pentru o serie întreagă de electroliţi şi neelectroliţi (glucoză, zaharoză, acetonă) şi de substanţe coloid. El discută de asemenea, cauzele deviaţiilor de la comportarea ideală şi anume că se poate ajunge la variaţia solvatării şi formarea de complecşi. Descoperirea importantă a lui H. A. Mc Kenzie [87] a confirmat faptul că viscozitatea variată prin adăugarea de coloizi liofili (gelatină, pectină, metilceluloză) nu are influenţă asupra curentului de difuziune, care se micşorează mult mai puţin cu creşterea viscozităţii decît în cazul aceleiaşi variaţii a viscozităţii în soluţia reală. Coloizii, de exemplu gelatina, se găsesc în soluţie sub formă de structuri subţiri (particule lamelare sau filiforme) de macromolecule de proteine, printre care micile particule ale depolarizantului se pot mişca relativ uşor. O micşorare mai mare a curentului la Pb^{2+} şi Zn^{2+} găsită în prezenţa gelatinei, este cauzată de formarea unor complecşi [89] ai acestor cationi cu gelatina.

Influenţa viscozităţii asupra coeficienţilor de difuziune şi asupra curenţilor de difuziune a fost discutată recent şi de H. Berg [90].

7.10. CURENTUL DE DIFUZIUNE LA ELECTRODUL CURGĂTOR

Ecuaţia pentru curentul de difuziune la electrodul curgător a fost dedusă pentru prima dată de A. Rius, J. Llopis şi S. Polo [91]. Se va arăta aici deducerea lui J. Koryta [92] mai simplă, dar foarte expresivă, care conduce la aceleaşi rezultate. Această deducere se bazează pe cîteva condiţii simplificatoare.

1. Stratul soluţiei din imediata apropiere a electrodului este pus în mişcare prin curgerea mercurului, astfel că se mişcă cu aceeaşi viteză ca şi mercurul.

2. Stratul mobil este mai gros decît stratul de difuziune.

Scanned with OKEN Scanner

3. Gradientul concentrației din stratul mobil este perpendicular la suprafața electrodului, în timp ce gradientul concentrației paralele cu electrodul este neglijabil.

4. Stratul de difuziune este foarte subțire, ceea ce dă posibilitatea neglijării formei cilindrice a electrodului și întrebuințării relației pentru electrodul plan.

Gradientul concentrației la suprafața electrodului plan este determinat după legea a II-a a lui Fick de relația (ecuația (4))

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{C - C_0}{\sqrt{\pi D t}}, \tag{71}$$

în care

C_0 — concentrația de la suprafața electrodului determinată de potențial, exprimată în moli/cm³;

C — concentrația din interiorul soluției, exprimată în moli/cm³;

D — coeficientul de difuziune, exprimat în cm²/s;

t — timpul, exprimat în s, din momentul cînd punctul suprafeței electrodului, față de care se determină gradientul concentrației a părăsit vîrful capilarei. Prin fiecare element de formă inelară cu o suprafață $dq = 2\pi r dl$, unde r este raza electrodului (deschizătura capilarei) și l — distanța de la vîrful capilarei, trece după prima lege a lui Fick, într-un timp dt, cantitatea de particule a depolarizantului (exprimată în moli)

$$dN = D\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} dq\, dt = 2\,\frac{C - C_0}{\sqrt{t}}\sqrt{\pi D}\, r\, dl\, dt. \tag{72}$$

Pentru creșterea curentului, dacă reacția electrodică întrebuințează n electroni, se poate scrie

$$di = nF\frac{dN}{dt} = 2\,nF\,\frac{C - C_0}{\sqrt{t}}\sqrt{\pi D}\, r\, dl. \tag{73}$$

Dacă viteza de mișcare a mercurului este v

$$v = \frac{m}{\pi r^2 s_{Hg}}, \tag{74}$$

unde m este viteza de scurgere a mercurului, exprimată în g/s și s_{Hg} greutatea specifică a mercurului.

Pentru timpul contactului suprafeței elementului cu soluția, t, este valabilă relația

$$t = \frac{l}{v} = \frac{\pi l r^2 s_{Hg}}{m}. \tag{75}$$

Prin înlocuirea acestei expresii în ecuaţia (73) se obţine

$$di = 2nF \frac{C - C_0}{\sqrt{l}\, s_{Hg}} \sqrt{Dm}\, dl. \tag{76}$$

Curentul total este

$$i = 2nF(C - C_0) \sqrt{\frac{Dm}{s_{Hg}}} \int_0^l \frac{1}{\sqrt{l}} dl = 4\, nF \sqrt{\frac{D\, l\, m}{s_{Hg}}} (C - C_0), \tag{77}$$

unde l este lungimea razei de mercur a electrodului curgător. Pentru curentul de difuziune limită $C_0 = 0$ şi se obţine

$$i_d = 4nF \sqrt{\frac{D\, l\, m}{s_{Hg}}}\, C. \tag{78}$$

După J. Koryta [92], coeficienţii de difuziune calculaţi din mărimea curentului de difuziune la electrodul curgător pentru taliu, plumb, cadmiu şi zinc au valori foarte apropiate de valorile coeficienţilor de difuziune calculaţi din conductivitatea la diluare infinită. P. Valenta [93] a verificat valabilitatea acestei ecuaţii prin studiul dependenţei curentului de difuziune faţă de viteza de scurgere şi lungimea razei. Dependenţa curentului de difuziune la puterea a doua din produsul m şi l este exprimată printr-o dreaptă ce trece prin origine, aşa cum cere ecuaţia (78); coeficientul de difuziune al ionului taliu, calculat din valoarea coeficientului unghiular a acestei dependenţe, a fost egal cu valoarea coeficientului de difuziune calculat din ecuaţia lui Ilkovič din mărimea curentului de difuziune măsurat în aceeaşi soluţie folosind un electrod picător.

O ecuaţie mai exactă pentru mărimea curentului de difuziune la electrodul curgător a fost dedusă recent de J. R. Weaver şi R. W. Parry [94], care demonstrează că valorile pentru curenţii calculaţi după ecuaţia mai exactă sînt oarecum mai mici. Ei au demonstrat experimental că diametrul razei variază cu distanţa de la vîrful capilarei şi anume mai întîi se îngustează cu 3—4% şi apoi treptat se măreşte pînă la 10%. Ca o consecinţă a frecării suprafeţei mercurului de soluţie, suprafaţa coloanei de mercur se mişcă mai încet decît interiorul ei. La capilarele curgătoare oblic în sus, lungimea coloanei nu este dată numai de depărtarea de la vîrful capilarei la suprafaţa soluţiei, ci este oarecum mai mare, deoarece soluţia formează încă după punctul de întretăiere al coloanei cu suprafaţa soluţiei un strat conic în jurul coloanei de mercur.

BIBLIOGRAFIE

1. D. Ilkovič, Collection, *6*, 498 (1934).
2. D. Ilkovič, J. Chim. Phys., *35*, 129 (1938).
3. W. Kemula, Trabajos IX Congr. Inter. Quim. Proc. Y Aplicada Tomo II, 297, Madrid (1934).

Scanned with OKEN Scanner

4. H. J. ANTWEILER, Z. Elektrochem., *44*, 719, 831, 888 (1938).
5. D. MAC GILLAVRY, E. K. RIDEAL, Rec. trav. chim., *56*, 1013 (1937).
6. M. v. STACKELBERG, Z. Elektrochem., *45*, 466 (1939).
7. O. KANNER, Trans. Electrochem. Soc., *91*, 111 (1947).
8. E. HAMAMOTO, Collection, *5*, 427 (1933).
9. C. THANHEISER, G. MAASEN, Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst; Eisenforsch. Düsseldorf, *19*, 27 (1937).
10. G. MAASEN, Angew. Chemie, *50*, 375 (1937).
11. J. MAAS, Collection, *10*, 42 (1938).
12. L. MEITES, T. MEITES, J. Am. Chem. Soc., *72*, 3689 (1950).
13. J. HEYROVSKY, *Polarographie* în cartea: *Die physikalischen Methoden der chemischen Analyse*, Leipzig, 1936, **2**, 260—320.
14. H. HOHN, *Chemische Analysen mit dem Polarographen*, Berlin, 1937.
15. V. MAJER, *Polarografické Rozbory*, Praga, 1949.
16. J. HEYROVSKY, P. ZUMAN, *Uvod do praktickej Polarografie*, Bratislava, 1950, Praga, 1953.
17. M. SPALENKA, *Polarografické methody v metalurgii*, Praga, 1954.
18. J. KŮTA, A. TRIFONOV, *Uvedenie v polarografiata*, Sofia, 1955.
19. J. K. TAYLOR, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., *19*, 368 (1947).
20. J. J. LINGANE, B. A. LOVERIDGE, J. Am. Chem. Soc., *66*, 1425 (1944).
21. F. BUCHLEY, J. K. TAYLOR, J. Research Nat. Bur. Standards, *34*, 17 (1945).
22. D. ILKOVIČ, Collection, *10*, 249 (1938).
23. V. NEJEDLÝ, Collection, *1*, 319 (1929).
24. A. WINKEL, G. PROSKE, Angew. Chem., *50*, 18 (1937).
25. A. WINKEL, Angew. Chem., *51*, 176 (1938).
26. J. J. LINGANE, B. A. LOVERIDGE, J. Am. Chem. Soc., *72*, 438 (1950).
27. H. STREHLOW, M. v. STACKELBERG, Z. Elektrochem., *54*, 51 (1950).
28. M. v. STACKELBERG, Z. Elektrochem., *57*, 338 (1953).
29. M. v. STACKELBERG, V. TOOME, Z. Elektrochem., *58*, 226 (1954).
30. T. KAMBARA, I. TACHI, Sbornik I. Mezinár. Polarograf. Sjezdu, I, Praga, 1951, 126.
31. T. KAMBARA, I. TACHI, Bull. Chem. Soc., Japonia, *23*, 226 (1950).
32. J. KOUTECKÝ, Čšl. Čas. Fys., *2*,117 (1952); Czechosl. J. Phys., *2*, 50 (1953).
33. W. M. MAC NEVIN, E. W. BALIS, J. Am. Chem. Soc., *65*, 660 (1943).
34. G. S. SMITH, Trans. Faraday Soc., *47*, 63 (1952).
35. J. J. MAC DONALD, F. E. W. WETMORE, Trans. Faraday Soc., *47*, 533 (1951).
36. A. A. VLČEK, Chem. Listý, *47*, 1440 (1953).
37. J. J. LINGANE, J. Am. Chem. Soc., *75*, 788 (1953).
38. J. J. LINGANE, I. M. KOLTHOFF, J. Am. Chem. Soc., *61*, 825 (1939).
39. J. MAAS, Acta Brevia Neerland, *7*, 140 (1937).
40. JA. P. GOCHSTEJN, J. anal. Chim., *2*, 147 (1947).
41. H. STREHLOW, O. MÄDRICH, M. v. STACKELBERG, Z. Elektrochem., *55*, 244 (1951).
42. I. SMOLÉR, J. KŮTA, Z. Phys. Chem., *7*, tipar.
43. I. SMOLÉR, Lucrarea de disertație pentru candidatură, *Polarografiky ustav ČSAV*, Praga, 1958.
44. B. A. LOVERIDGE, după I. M. KOLTHOFF, J. J. LINGANE, *Polarography I*, 1952, 86.
45. L. AIREY, A. A. SMALES, Analyst, *75*, 287 (1950).
46. P. N. TERESCENKO, Zavod. Lab., *14*, 1319 (1948).
47. J. J. LINGANE, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., *15*, 583 (1943).

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL VIII

ECUAȚIILE CURBELOR POLAROGRAFICE REVERSIBILE

După cum s-a arătat în capitolele precedente, dacă unui sistem format dintr-un electrod de mercur picător ideal, polarizabil și dintr-un electrod de mercur stabil, nepolarizabil, i se aplică o tensiune exterioară se produce o variație de potențial numai la electrodul picător. Din această cauză, curbele polarografice reprezintă procesele ce au loc numai la electrodul de mercur picător. Din desfășurarea curbelor polarografice, care reprezintă dependența curentului față de potențialul electrodului de mercur picător, se pot trage concluzii asupra caracterului procesului electrodic. Pentru aceasta trebuie să se cunoască teoria curbelor variației curentului în funcție de potențial.

În cele ce urmează se va considera că particulele depolarizantului supuse transformării la electrod (oxidare sau reducere), ajung la electrod numai prin difuziune. Ecuația dedusă pentru acest tip de curent — *curentul de difuziune* — , este ecuația lui Ilkovič, care consideră potențialul constant. Pentru a exprima forma curbelor variației intensității curentului în funcție de potențialul electrodului picător, trebuie să se țină seamă de ecuația lui Peters sau ecuația lui Nernst.

Deoarece la curenții de difuziune trebuie să fie prezent un electrolit indiferent, datorită căreia este eliminată în același timp și căderea de potențial iR din soluție, pentru potențialul electrodului picător de mercur, relația este (v. capitolul I)

$$E = -E_v. \tag{1}$$

Prin aducerea tensiunii exterioare $+E_v$ la celula polarografică, electrodul de mercur picător se încarcă la potențialul $-E$, pentru care este valabilă relația lui Peters

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\mathrm{Red}]_0}{[\mathrm{Ox}]_0}. \tag{2}$$

Scanned with OKEN Scanner

În această relaţie $[Red]_0$ şi $[Ox]_0$ reprezintă concentraţia formei reduse şi a celei oxidate de la suprafaţa electrodului.

Trebuie subliniat că relaţia lui Peters, eventual relaţia lui Nernst, este valabilă pentru echilibrele *termodinamice reversibile*, deci pentru stadiul fără curent. În cazul de faţă, cînd electrodul este străbătut de curent, trebuie să se considere deci că reacţia electrodică (oxidarea sau reducerea) trebuie să fie nu numai reversibilă, ci trebuie să se petreacă cu o viteză mare (echilibrul *mobil* între forma oxidată şi cea redusă) astfel încît să se stabilizeze foarte repede concentraţiile de la suprafaţa electrodului, aşa cum cere ecuaţia lui Peters.

Primii care au dedus ecuaţia curbei polarografice, au fost J. Heyrovský şi D. Ilkovič [1], în anul 1935.

1. — Se va considera în primul rînd *reducerea catodică*. În soluţie există, de exemplu, numai depolarizantul cu forma oxidată (de exemplu Tl^+, Cd^{2+}, Fe^{3+}, molecule ce pot fi reduse etc.). Aceasta acceptă electroni şi curentul, în sensul definiţiei lui Faraday, trece de la electrodul nepolarizabil (anod) spre electrodul de mercur picător. Acest curent se numeşte *curent catodic* şi pe polarograme se găseşte deasupra liniei zero a galvanometrului (excepţii la curenţii micşti).

Pentru curentul electric mediu, dat de scurgerea particulelor difuzabile ale depolarizantului este, conform ecuaţiei lui Ilkovič, valabilă relaţia

$$i = \varkappa\,[[Ox] - [Ox]_0], \tag{3}$$

în care $\varkappa = 0{,}627\ nFD^{1/2}\ m^{2/3}\ t_1^{1/6}$ este *constanta lui Ilkovič*. Particulele ajunse prin difuziune la electrod acceptă imediat electroni şi depolarizantul trece în forma redusă. Deoarece în nici un loc nu se poate ajunge la o acumulare sau o diminuare continuă de substanţă (condiţia continuităţii curgerii prin difuziune), trebuie ca particulele reduse să difuzeze înapoi. În cazul formării unui amalgam cu mercurul (metale ca Tl, Pb, Cd, Zn, metalele alcaline etc.), metalul difuzează în interiorul picăturii de mercur (figura 1 *a*); dacă însă nu se ajunge la formare de amalgam, de exemplu, la reducerea $Fe^{3+} \longrightarrow Fe^{2+}$, $Sn^{4+} \longrightarrow Sn^{2+}$, la sistemele oxido-reducătoare organice (chinona $\longrightarrow$ hidrochinona etc.) particulele reduse difuzează înapoi în soluţie (figura 1*b*). Dintre condiţiile continuităţii curgerii difuziunii trebuie deci să fie valabilă şi relaţia

$$i = \varkappa'\,[[Red]_0 - [Red]], \tag{4}$$

în care $\varkappa' = 0{,}627\ nFD'^{1/2}\ m^{2/3}\ t_1^{1/6}$, se deosebeşte de valoarea lui $\varkappa$ numai prin valoarea coeficientului de difuziune a particulelor reduse, D'.

După cum s-a arătat de la început, se consideră că în soluție există numai forma oxidată a depolarizantului, adică [Red] = 0, deci ecuația (4) ia forma

$$i = \varkappa' [\mathrm{Red}]_0. \tag{5}$$

Dacă din ecuațiile (3) și (5) se calculează concentrațiile formei oxi-

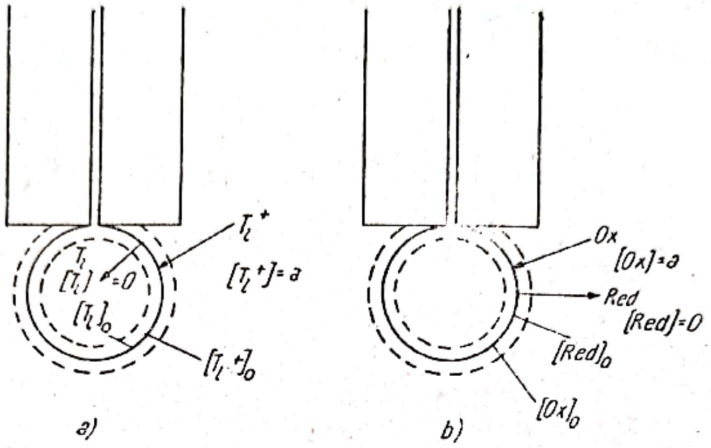


Fig. 1. — Reprezentarea schematică a sensului difuziunii a formei oxidate a depolarizantului (Tl^+) spre electrodul de mercur picător și a formei reduse (Tl).

a — cu formare de amalgam; *b* — forma redusă difuzează înapoi în soluție. În ambele cazuri în interiorul soluției este prezentă numai forma oxidată.

date și formei reduse ale depolarizantului și valorile obținute sînt introduse în ecuația lui Peters (2) se obține relația

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{\varkappa [\mathrm{Ox}] - i} \frac{\varkappa}{\varkappa'}. \tag{6}$$

Această expresie este ecuația curbei polarografice pentru reducerea catodică; ea a fost întîia dată exprimată sub această formă de către J. Heyrovský și D. Ilkovič [1]. Dacă se notează

$$\varkappa [\mathrm{Ox}] = i_d, \tag{7}$$

în care i_d este curentul de difuziune catodic limită, ecuația ia forma relației lui J. Tomeš [2]

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i} \sqrt{\frac{D}{D'}}, \tag{8}$$

deoarece raportul constantelor lui Ilkovič $\frac{\varkappa}{\varkappa'} = \sqrt{\frac{D}{D'}}$. Deoarece în multe cazuri coeficienții de difuziune ai formei oxidate și formei reduse ale depolarizantului sînt foarte apropiați, $D \cong D'$ și, în plus, în expresia (8) este

vorba de rădăcina pătrată a raportului acestor coeficienţi de difuziune, expresia $\sqrt{\frac{D}{D'}}$ poate fi considerată egală cu 1; în acest caz relaţia precedentă devine

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i} \cdot \qquad (9)$$

Această ecuaţie este cea mai simplă exprimare a curbei catodice reversibile (figura 2). Dacă $i = 0$, atunci $E \longrightarrow \infty$, ceea ce înseamnă că potenţialul ia valori pozitive mari; dacă $i = i_d$ atunci $E = -\infty$, ceea ce înseamnă că potenţialul, la curentul de difuziune, atinge valori negative mari. Între aceste extreme ale valorilor curentului i se găsesc valorile reale ale potenţialului, cum sînt reprezentate în curba din figura 2. Curbele de reducere obţinute experimental corespund ecuaţiilor deduse. Punctul de pe treapta polarografică, căruia îi corespunde jumătatea curentului de difuziune şi care este, după cum se va arăta, punctul de inflexiune al treptei, se numeşte *jumătatea de treaptă* şi potenţialul care îi corespunde se numeşte *potenţialul jumătăţii de treaptă* şi se însemnează cu $E_{1/2}$. Expresia pentru potenţialul jumătăţii de treaptă se deduce uşor din ecuaţia curbei polarografice,

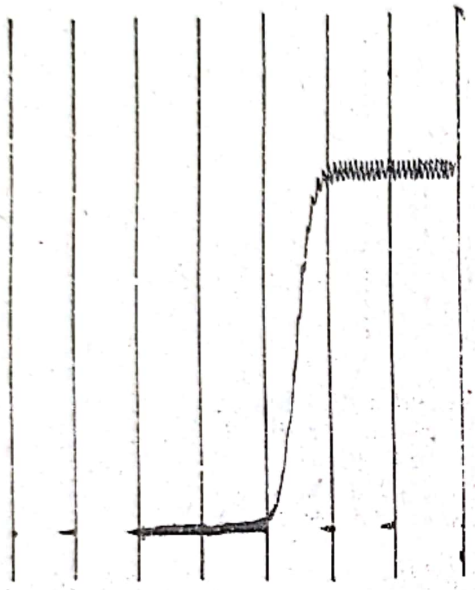


Fig. 2. — Treapta catodică reversibilă. Tl_2SO_4 5.10^{-3} m, Li_2SO_4 1 m, 0,04% gelatină; sensibilitate 1/50; 208 mV/absc.

dacă se notează $i = \frac{i_d}{2}$; în acest caz ecuaţia (8) devine

$$E_{1/2} = E - \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{\frac{D}{D'}}, \qquad (10)$$

iar ecuaţia (9) devine

$$E_{1/2} = E_0. \qquad (11)$$

Potenţialul jumătăţii de treaptă este constant, independent de concentraţia depolarizantului, de constantele capilarei şi de sensibilitate; el este valoarea caracteristică pentru fiecare depolarizant în parte. După cum arată ecuaţia (11), potenţialul jumătăţii de treaptă, practic, este egal cu potenţialul normal. Acest fapt însă, aşa după cum va fi tratat la sfîrşitul acestui capitol, nu este valabil pentru cationii, a căror metale formează amalgam cu mercurul. Dacă se variază concentraţia unei substanţe, se

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOTECA CENTRALĂ
REGIONALĂ
IAȘI

obțin curbe care se deosebesc prin înălțime, înclinare și potențialul de descărcare. Prin creșterea concentrației substanței, potențialul de descărcare se deplasează spre valori mai pozitive și curba este mai oblică. Potențialul jumătății de treaptă însă rămîne constant (v. figura 3).

O comportare asemănătoare, adică independență față de concentrația depolarizantului, poate fi observată și la potențialele la care curentul atinge un sfert, trei sferturi, sau în general, valorile $\frac{1}{p}$ ale curentului de difuziune; aceasta înseamnă că pentru curenții $i = \frac{i_d}{p}$ ecuația (9) devine

$$E_{1/p} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - \frac{i_d}{p}}{\frac{i_d}{p}} =$$

$$= E_0 + \frac{RT}{nF} \ln (p - 1) = K. \quad (12)$$

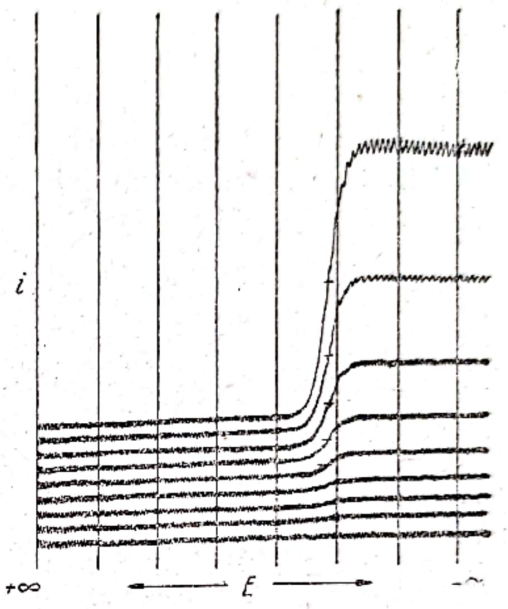


Fig. 3. — Independența potențialului jumătății de treaptă față de concentrație. Mărirea concentrației Cd^{2+} (pînă la 10^{-3}N).

Valoarea $E_{1/p}$ este de asemenea independentă de concentrație, de timpul de picurare, de viteza de scurgere și de sensibilitatea galvanometrului.

Din ecuațiile menționate reiese încă o calitate importantă a curbei polarografice reversibile și anume simetria ei față de $E_{1/2}$.

Astfel, de exemplu $E_{1/4}$ trebuie să fie la o distanță de $E_{1/2}$ egală cu $E_{3/4}$, deoarece curba trebuie să fie simetrică în jurul lui $E_{1/2}$. Din ecuația (12) pentu $E_0 = E_{1/2}$ pentru potențialul sfertului de treaptă este valabilă relația

$$E_{1/4} = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln 3,$$

și pentru potențialul trei sferturi de treaptă relația

$$E_{3/4} = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln 3.$$

Din ecuația curbei polarografice se pot deduce expresiile menționate pentru forma curbelor exponențiale fără polarizarea de concentrație

(v. capitolul V). În acest caz, în ecuaţia curbei polarografice (ecuaţia (8)) se neglijează i faţă de i_d şi rezultă

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d}{i} \frac{\varkappa'}{\varkappa} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C\varkappa'}{i}, \tag{13}$$

deoarece $i_d = \varkappa C$.

Pentru unele cazuri ecuaţia curbei polarografice poate fi scrisă şi sub forma

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i}, \tag{14}$$

rezultată din ecuaţiile (8) şi (10). Ea exprimă explicit dependenţa curentului faţă de potenţial. De aici se poate determina valoarea lui i

$$i = \frac{i_d}{e^{(E - E_{1/2}) \frac{nF}{RT}} + 1}. \tag{15}$$

La potenţiale cu valori pozitive foarte mari $E \to \infty$ şi $i = 0$, pentru $E = E_{1/2}$ avem $i = \frac{i_d}{2}$ şi pentru $E - \infty$, $i = i_d$.

2. — Se va analiza acum *oxidarea anodică*; se consideră că în soluţie este prezentă numai forma redusă a depolarizantului. Poate fi vorba despre două cazuri :

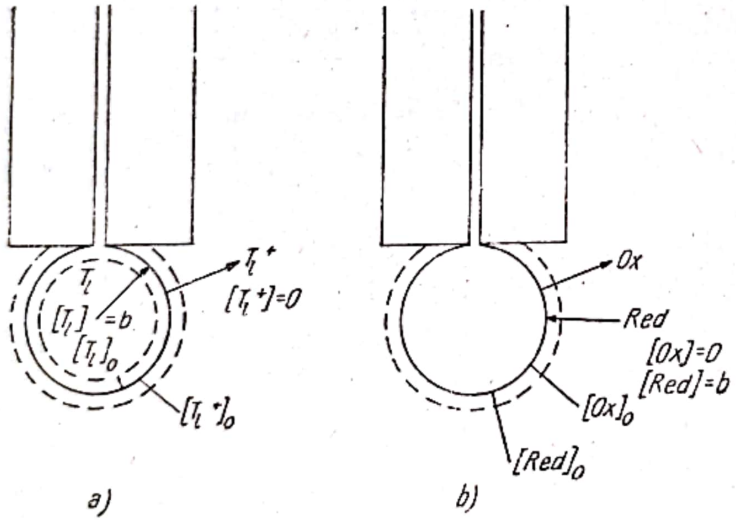


Fig. 4. — Reprezentarea schematică a sensului difuziunii formei reduse a depolarizantului.

a — în amalgam în interiorul picăturii; *b* — în soluţie şi difuziunea formei oxidate spre electrodul picător. În ambele cazuri concentraţia analitică a formei oxidate este zero.

a) forma redusă a depolarizantului se află în picătura de mercur — electrodul de amalgam de mercur picător (în locul mercurului curat picură din capilară amalgam [3], [4], [5], [6], preparat prin dizolvarea metalului în mercur sau prin electroliză). În acest caz metalul este la suprafaţa electrodului de mercur oxidat şi cationii formaţi difuzează în soluţie (figura 4 *a*);

b) forma redusă a depolarizantului se găseşte în soluţie (de exemplu Fe^{2+}, sau hidrochinonă etc.); ea difuzează spre electrodul de mercur picător, unde este oxidată şi se întoarce înapoi în soluţie (v. figura 4 *b*).

În ambele cazuri, sensurile difuziunii formelor oxidată și redusă ale depolarizantului sînt tocmai inverse decît în cazurile corespunzătoare reducerii catodice. La oxidarea anodică forma redusă difuzează spre suprafața electrodului picător, unde cedează electronii, care merg din suprafața acestui electrod la firul electric. Deoarece, după cum se știe, curentul se definește ca sensul mișcării particulelor pozitive ale electricității, în acest caz el merge în sens invers mișcării electronilor, adică de la electrodul de mercur picător spre electrodul nepolarizabil. Acest curent de sens invers curentului catodic se numește curent *anodic* (poartă semnul minus) și se găsește sub linia zero a galvanometrului (excepții v. la curenții micști).

Relația pentru difuziunea formei reduse a depolarizantului este

$$-i = \varkappa'[[\mathrm{Red}] - [\mathrm{Red}]_0]. \tag{16}$$

Particulele depolarizantului oxidate la suprafața electrodului trebuie să difuzeze înapoi în soluție de la suprafața electrodului de mercur picător, astfel că în același timp pentru curent este valabilă relația

$$-i = \varkappa\,[\mathrm{Ox}]_0, \tag{17}$$

cu condiția ca $[\mathrm{Ox}] = 0$.

Dacă aceste două condiții (ecuațiile (16) și (17) de difuziune) sînt introduse în ecuația lui Peters (ecuația (2)), se obține ecuația curbei curent-tului în funcție de potențialul electrodului, pentru oxidarea anodică

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\varkappa'[\mathrm{Red}] + i}{-i} \frac{\varkappa}{\varkappa'}. \tag{18}$$

Curentul de difuziune anodic (notat prin I_d) este obținut, dacă $[\mathrm{Red}]_0 = 0$, așa încît

$$\varkappa'\,[\mathrm{Red}] = -I_d. \tag{19}$$

Prin introducerea acestei valori în ecuația precedentă rezultă

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - i}{i} \sqrt{\frac{D}{D'}}. \tag{20}$$

Întreaga curbă anodică se găsește sub linia zero a galvanometrului (figura 5)

Tot așa, dacă facem ca la reducerea catodică, $i = \frac{I_d}{2}$ se obține relația

$$E_{1/2} = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{\frac{D}{D'}} \cong E_0. \tag{21}$$

Potențialul jumătății de treaptă este din nou o constantă, independentă de concentrație și de constantele capilarei. Pentru $i = 0$, potențialul electrodului de mercur picător se apropie de $-\infty$ și pentru $i = I_d, E \to +\infty$.

Scanned with OKEN Scanner

Prin neglijarea lui i față de I_d în ecuația (20) și prin considerarea lui $I_d = \varkappa C$ (C este concentrația formei reduse a depolarizantului) se obține forma exponențială a curbei anodice fără polarizarea de concentrație (v. capitolul V).

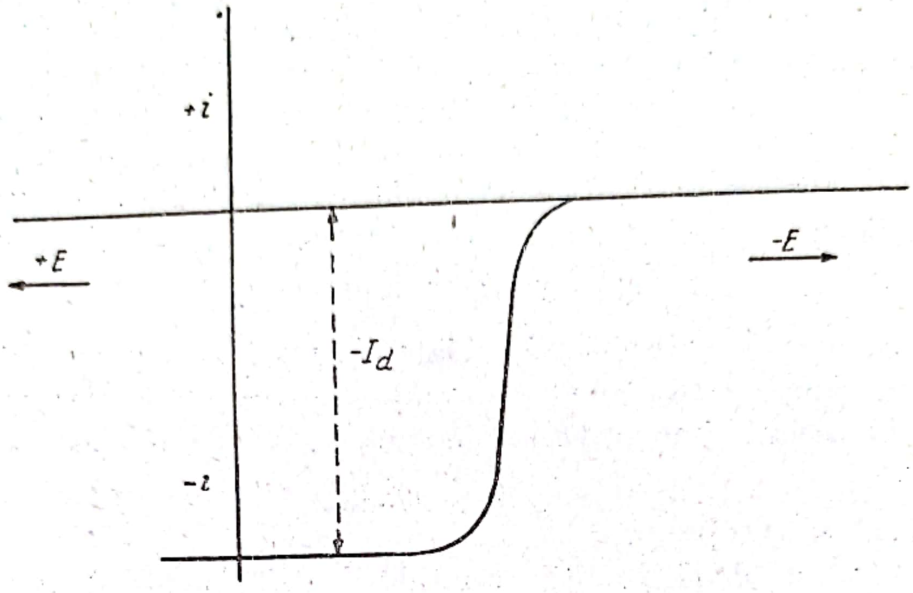


Fig. 5. — Reprezentarea schematică a treptei anodice.

3. — Se va analiza acum *sistemul redox*. În acest caz trebuie să se formeze doi curenți de difuziune. La epuizarea formei oxidate de la suprafața electrodului de mercur picător, deci la un potențial foarte negativ al acestui electrod, apare curentul de difuziune catodic i_d, iar la epuizarea

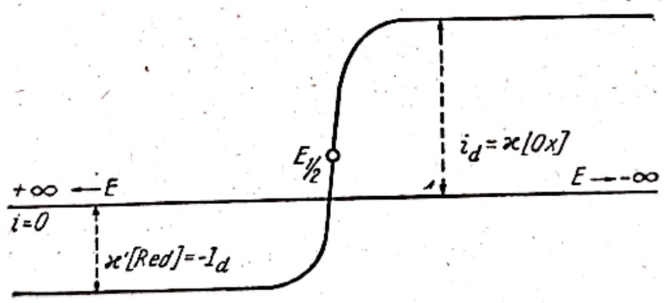


Fig. 6. — Reprezentarea schematică a treptei anodice-catodice.

formei reduse la un potențial foarte pozitiv, apare curentul de difuziune anodic I_d (figura 6). Din nou pot exista două cazuri.

a) Forma oxidată este prezentă în soluție (cationii de metale ca Tl^+, Na^+, Cd^{2+} etc.) iar forma redusă în electrodul de mercur picător (metalele care formează împreună cu mercurul amalgame).

b) Atît forma oxidată, cît și forma redusă se găsesc în soluție (de exemplu, amestec de Fe^{2+} și Fe^{3+} în oxalat, sau chinonă și hidrochinonă etc.).

În ambele cazuri pentru curent este valabilă relația

$$i = \varkappa([\mathrm{Ox}] - [\mathrm{Ox}]_0) . \tag{22}$$

Aceasta este forma oxidată care difuzează spre electrodul de mercur picător, unde se reduce. Condiția difuziunii pentru forma redusă este dată de expresia

$$i = \varkappa'([\mathrm{Red}]_0 - [\mathrm{Red}]) . \tag{23}$$

Prin introducerea expresiei în ecuația lui Peters (ecuația (2)) rezultă relația

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \frac{\varkappa' [\mathrm{Red}] + i}{\varkappa [\mathrm{ox}] - i} \frac{\varkappa}{\varkappa'} . \tag{24}$$

Dacă în ecuațiile (22) și (23) se consideră concentrația de la suprafață egală cu zero, adică $[\mathrm{Ox}]_0 = 0$ și $[\mathrm{Red}]_0 = 0$, rezultă

$$\varkappa [\mathrm{Ox}] = i_d , \tag{25}$$

$$- \varkappa' [\mathrm{Red}] = + I_d , \tag{26}$$

unde curentul de difuziune catodic este notat prin i_d și cel anodic prin I_d. Prin introducerea acestor valori în ecuația (24) se obține ecuația finală pentru sistemul redox la libera alegere

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i - I_d}{i_d - i} \sqrt{\frac{D}{D'}} . \tag{27}$$

Din această ecuație generală se pot deduce ambele cazuri precedente speciale. Dacă este prezentă numai forma oxidată a depolarizantului, atunci are loc numai reducerea și $I_d = 0$, astfel că ecuația (27) devine ecuația (8), care este ecuația curbei catodice, ce se găsește deasupra liniei galvanometrului. Dacă este prezentă numai forma redusă a depolarizantului, atunci are loc numai oxidarea și $i_d = 0$; se obține expresia pentru curba oxidată anodică (ecuația (20)), care se află sub linia zero a galvanometrului.

Dacă sînt prezente ambele forme ale sistemului redox, curba se găsește situată în ambele părți ale liniei zero a galvanometrului și este reprezentată de ecuația (27). Raportul între curentul anodic și cel catodic este dat de raportul concentrațiilor formei oxidate și formei reduse, înmulțit cu rădăcina pătrată din coeficienții de difuziune a ambelor forme. La aceleași concentrații analitice ale formelor oxidate și reduse și dacă coeficienții de difuziune sînt foarte apropiați (dacă se află ambele forme în soluție,

Scanned with OKEN Scanner

această condiţie este aproape totdeauna satisfăcută), mărimea curentului de difuziune catodic este egală cu mărimea curentului de difuziune anodic.

Mărimea curentului catodic, respectiv anodic, este dată de distanţa de la punctul de intersecţie cu linia zero a galvanometrului, adică pentru $i = 0$.

Dacă se notează cu E potenţialul corespunzător lui $i = 0$, din ecuaţia (27) se deduce expresia

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{-I_d}{i_a} \frac{\varkappa}{\varkappa'} , \qquad (28)$$

iar dacă se ţine seamă de condiţiile (25) şi (26), expresia devine

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\mathrm{Red}]}{[\mathrm{Ox}]} . \qquad (29)$$

La potenţialul E, concentraţiile de la suprafaţa electrodului de mercur picător sînt deci, egale cu concentraţiile din interiorul soluţiei. Intersecţia curbei cu linia zero a galvanometrului depinde de concentraţiile formelor oxidate şi reduse ale depolarizantului, după ecuaţia lui Peters şi poate să se găsească, în conformitate cu ecuaţia lui Peters, în intervalul de la $+\infty$ la $-\infty$ (v. figura 7).

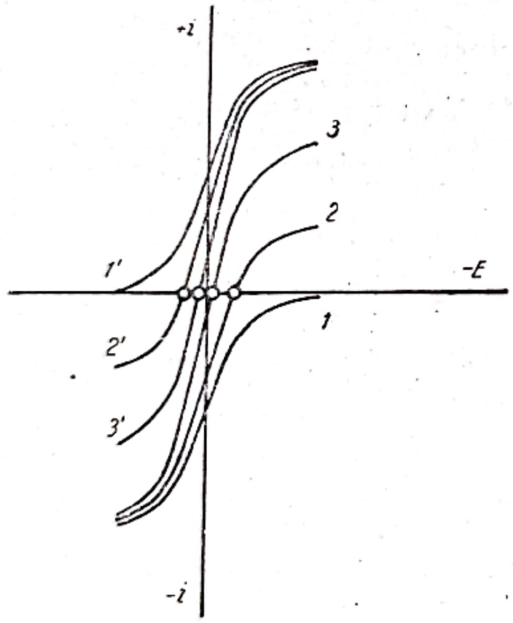


Fig. 7.— Situarea punctului de intersecţie a treptei anodice-catodice cu linia zero a curentului, la diferite raporturi de concentraţie ale formelor reduse şi oxidate.

Din curbele polarografice ale sistemului redox se pot determina nu numai raportul între forma redusă şi forma oxidată din soluţie, ci şi concentraţia absolută a acestor forme, ceea ce nu este posibil în măsurătorile potenţiometrice.

Pentru jumătatea de treaptă a curbei redox este valabilă relaţia

$$i = \frac{i_d + I_d}{2} , \qquad (30)$$

care introdusă în ecuaţia (27) dă relaţia

$$E_{1/2} = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{\frac{D}{D'}} \cong E_0 . \qquad (31)$$

Această ecuaţie demonstrează din nou că potenţialul jumătăţii de treaptă a sistemului redox nu depinde de concentraţie şi că practic este egal cu potenţialul redox normal, ceea ce este valabil numai în cazul cînd în soluţie sînt prezente ambele forme ale depolarizantului, nu însă în cazul

cînd forma redusă se află în electrodul de mercur picător ca amalgam. La majoritatea sistemelor redox, atît timp cît ambele forme se găsesc în soluție, coeficienții de difuziune nu se deosebesc prea mult; dacă sînt de exemplu, diferiți cu 10% atunci pentru radicalul din raportul lor avem $\sqrt{1{,}10} = 1{,}05$ și diferența potențialului jumătății de treaptă față de potențialul redox pentru doi electroni este 0,029 log 1,05 V = 0,6 mV.

Dacă în soluție se află mai mulți depolarizanți, a căror potențial al jumătății de treaptă este destul de diferit, se formează cîteva trepte, iar curentul total este dat de suma curenților de difuziune a depolarizanților în parte (aditivitatea curenților de difuziune).

Curba polarografică este aceeași cu curba titrării potențiometrice, dacă pe axa pe care este înregistrată mărimea curentului se înscrie cantitatea de reactiv de titrare. În timp ce la titrarea potențiometrică substanței de titrat i se adaugă sau i se ia electroni cu ajutorul reactivului de titrare, la curba polarografică este vorba de acceptarea sau cedarea de electroni numai în jurul electrodului (*Titrarea cu ajutorul electronilor*). Potențialul redox normal corespunzător în titrarea potențiometrică la 50% echivalent al reactivului de titrare, este practic același cu potențialul jumătății de treaptă polarografică. Înregistrarea obișnuită a curbei de titrare potențiometrică (figura 8) poate fi transformată deci în curbă polarografică numai prin rotirea cu 90° și întoarcere.

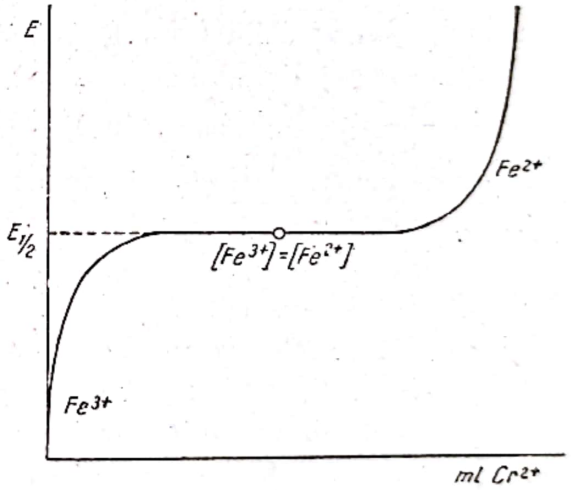


Fig. 8. — Curba titrării potențiometrice a ionilor Fe^{3+} cu ionii Cr^{2+}.

ANALIZA CURBELOR POLAROGRAFICE REVERSIBILE

Pentru determinarea numărului electronilor necesari în reacția electrodică și confirmarea reversibilității sistemului studiat se întrebuințează așa-numita *analiză logaritmică a curbelor polarografice* care va fi demonstrată prin exemplul unei reduceri catodice.

Ecuația curbei polarografice pentru reducerea catodică (ecuația (14)) poate fi scrisă și sub forma

$$\frac{n}{0{,}058}(E_{1/2} - E) = \log \frac{i}{i_d - i}, \qquad (32)$$

în care logaritmul natural este transformat în logaritm zecimal și în care s-a ținut seama de valoarea numerică a constantelor pentru 20°C ($R = 8{,}314$

Volt coulomb/grad, $F = 96\,500$ coulombi, $T = 293°K$). Din această ecuaţie reiese că, dependenţa $\log \frac{i}{i_d - i}$ faţă de potenţialul E trebuie să fie o dreaptă al cărei coeficient unghiular este $\frac{n}{0{,}058\ V}$. Potenţialul, la care valoarea $\log \frac{i}{i_d - i}$ este egală cu zero, indică potenţialul jumătăţii de treaptă. În figura 9 sînt ilustrate aceste dependenţe pentru

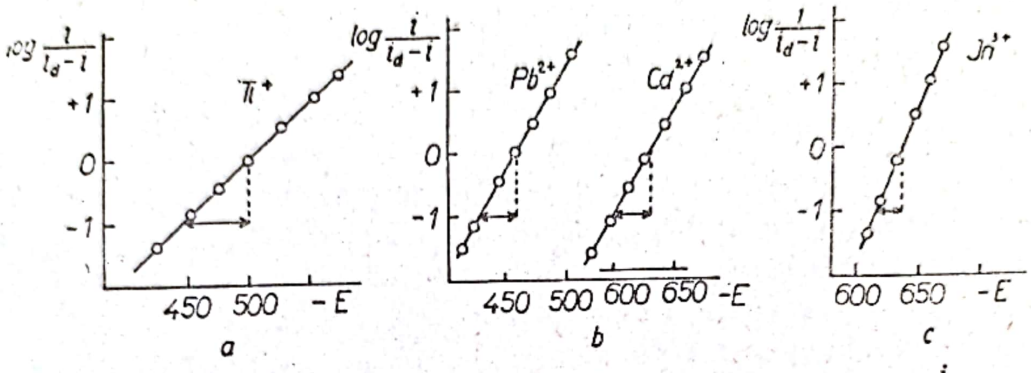


Fig. 9.— Dependenţa logaritmică a curbelor polarografice. Dependenţa $\log \frac{i}{i_d - i} - E$.
a — pentru Tl^+ ; *b* — pentru Pb^{2+} şi Cd^{2+} ; *c* — pentru In^{3+}.

reducerea reversibilă cu unul, doi şi trei electroni. Primul care a întrebuinţat acest mod de analiză a fost J. Tomeš [2]; el a găsit pentru expresia $\frac{RT}{nF}$ 2,303, dată prin inversarea valorii dependenţei logaritmice menţionate pentru Tl^+ 0,058 V, pentru Cd^{2+} 0,030 V şi pentru Zn^{2+} 0,020 V, în timp ce valoarea teoretică pentru cationii monovalenţi este 0,058 V, pentru cei bivalenţi 0,029 V şi pentru cei trivalenţi 0,019 V. J. J. Lingane [4], care a repetat această măsurare, a găsit la 25°C pentru Tl^+ 0,058 V, pentru Pb^{2+} 0,033 V şi pentru Zn^{2+} 0,023 V (valorile teoretice sînt 0,059, 0,030 şi 0,020 V).

Un mod mai simplu, deşi nu atît de precis, pentru determinarea numărului electronilor n şi pentru confirmarea reversibilităţii fenomenelor electrodice este metoda propusă de M. v. Stackelberg [7]. Pentru aceasta trebuie determinată înclinarea tangentelor curbelor polarografice la jumătatea treptei.

Înclinarea curbelor polarografice în punctul liber ales al curbei polarografice se obţine prin derivarea ecuaţiei curbei polarografice. Pentru înclinarea curbei catodice (din ecuaţia (14)) este valabilă relaţia

$$\frac{di}{dE} = -\frac{nF}{RT}\,\frac{i\,(i_d - i)}{i_d}\,. \qquad (33)$$

Înclinarea în punctul jumătății de treaptă se obține, introducînd în această ecuație

$$i = \frac{i_d}{2},$$

$$\left(\frac{di}{dE}\right)_{E_{1/2}} = -\frac{nF}{4RT} i_d = -\frac{n}{100{,}7} i_d . \qquad (34)$$

Măsurarea practică care poate fi efectuată direct și rapid pe polarogramă se execută astfel: (figura 10) prin punctul jumătății de treaptă după înclinarea treptei se duce o dreaptă și în punctul A, de intersecție cu dreapta de prelungire a curentului de difuziune se duce o perpendiculară pe partea orizontală de jos a curbei. Fragmentul CD, citit în mV, dă valoarea $\frac{100{,}7}{n}$ (pentru 20°C).

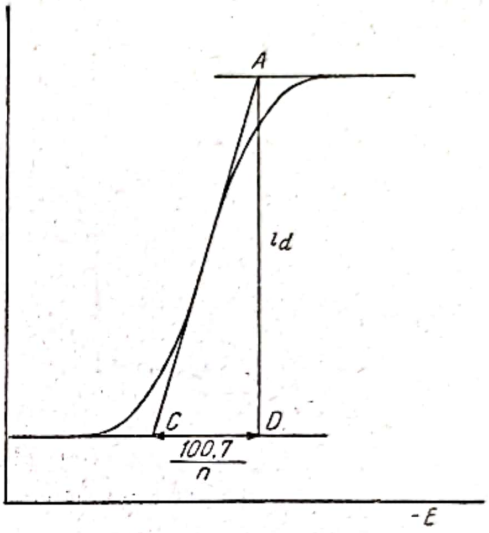


Fig. 10. — Determinarea consumului de electroni după Stackelberg.

Din ecuațiile curbelor polarografice date, reiese că curbele polarografice sînt simetrice față de centru cu inflexiunea la jumătatea de treaptă. Aceasta se va demonstra din nou la ecuațiile curbei catodice.

După derivarea ecuației corespunzătoare (ecuația (14)) rezultă relația

$$\frac{dE}{di} = -\frac{RT}{nF} \frac{i_d}{i(i_d - i)} . \qquad (35)$$

Condiția pentru inflexiune este

$$\frac{d^2E}{di^2} = 0 = -\frac{RT}{nF} \cdot \frac{-i_d(i_d - 2i)}{i^2(i_d - i)^2} . \qquad (36)$$

Din această ecuație reiese că inflexiunea curbei se găsește în punctul în care $i = \frac{i_d}{2}$.

DERIVAREA CURBELOR POLAROGRAFICE

Derivarea curbelor polarografice va fi demonstrată din nou pentru cazul curbei catodice. Pentru coeficientul unghiular într-un punct liber ales al acestei curbe este valabilă relația (v. ecuația (33))

$$\frac{di}{dE} = -\frac{nF}{RT} \frac{1}{i_d} (i_d - i)\, i. \qquad (37)$$

Din această ecuaţie reiese că unghiul de înclinare este zero pentru $i = i_d$ şi $i = 0$ şi maxim în punctul jumătăţii de treaptă. Dacă pe polarogramă se înregistrează curba dependenţei curentului faţă de potenţial (curba $i - E$) (figura 11, curba de sus) şi dependenţa curentului derivat faţă de potenţial $\left(\text{curba } \frac{di}{dE} - E\right)$ (figura 11, curba de jos), atunci în locul inflexiunii curbei polarografice de origine se obţine un maxim

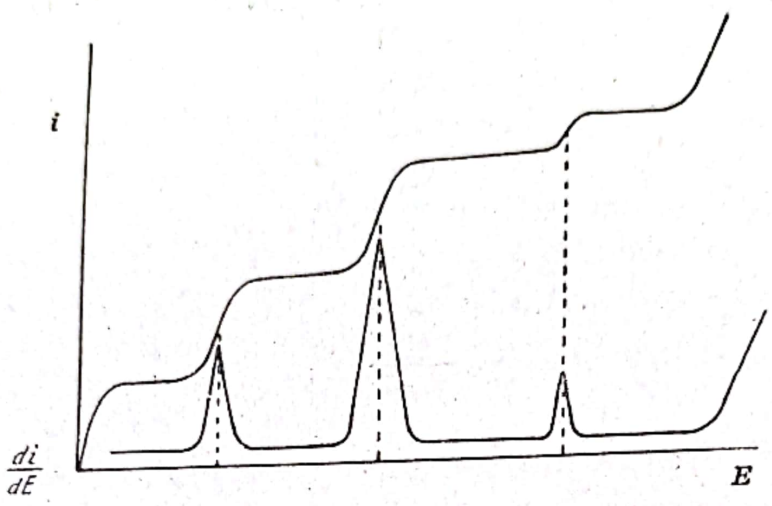


Fig. 11. — Principiul derivării.
Sus este curba polarografică normală $i - E$, jos derivata $\frac{di}{dE} - E$.

ascuţit, care este direct proporţional curentului de difuziune conform ecuaţiei

$$\left(\frac{di}{dE}\right)_{E_{1/2}} = -\frac{nF}{4RT} i_d . \qquad (38)$$

Deoarece curentul de difuziune depinde de asemenea de numărul n de electroni consumaţi în reacţia electrodică, maximul din curba polarografică derivată este proporţional cu numărul de electroni la pătrat. Din acest motiv, curentul de difuziune la fel de mare, de exemplu pentru Tl^+ şi Cd^{2+}, dă, în cazul derivatei pentru Cd^{2+} un maxim de două ori mai mare decît pentru Tl^+.

Ecuaţiile menţionate şi altele asemănătoare, care pot fi uşor deduse pentru curba anodică sau pentru curba redox, sînt valabile numai pentru fenomenele reversibile. Deoarece însă şi în cazul curbelor ireversibile (v. capitolul XVII), înclinarea în punctul de inflexiune este proporţională curentului de difuziune, maximele din curba polarografică derivată corespunzătoare pot servi şi în aceste cazuri la determinarea concentraţiei.

Modul cum se pot înregistra automat curbele polarografice derivate a fost propus pentru prima dată de J. Heyrovský [8], în anul 1946. Schema dispozitivului este arătată în figura 12. Au fost întrebuinţate

două contacte mobile alunecătoare, care, la o distanță constantă, corespunzătoare de la 5 pînă la 10 mV (ΔE), au dat, pe cît posibil același potențial E și $E + \Delta E$, ambilor electrozi picători.

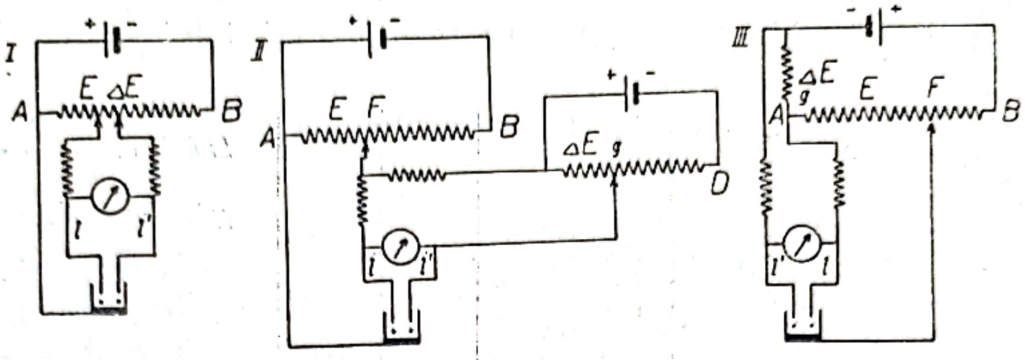


Fig. 12. — Schema dispozitivului pentru înregistrarea curbelor polarografice derivate după Heyrovský cu două capilare identice.
I. Cu ajutorul a două contacte mobile. II. Cu ajutorul unui singur contact mobil și un potențiometru alăturat. III. Cu un singur contact mobil și un potențiometru anterior.

Diferența între curenți a fost măsurată cu galvanometrul, care a dat valoarea Δi, astfel că pe polarogramă este înregistrată dependența $\frac{\Delta i}{\Delta E}$ față de E.

Acest mod a fost apoi simplificat prin eliminarea celui de-al doilea contact alunecător și introducerea unei mici tensiuni constante, ΔE_c, din al doilea potențiometru. În sfîrșit, contactul alunecător direct a fost unit cu anodul. La această unire polii acumulatorului au fost inversați.

În anul 1948, J. Vogel și J. Říha [9], [10] au propus un mod mai simplu pentru efectuarea derivației cu o singură picătură. Schema instalației este arătată în figura 13. Valoarea rezistenței R este de aproximativ 300 Ω și capacitatea condensatorului $\mathscr{C}$ 2 000 μ F. Un alt condensator $\mathscr{C}'$ servește la amortizarea oscilațiilor galvanometrului. Curentul i_c cu care se încarcă condensatorul la capacitatea $\mathscr{C}$ și care este măsurat de galvanometru, este dat de raportul

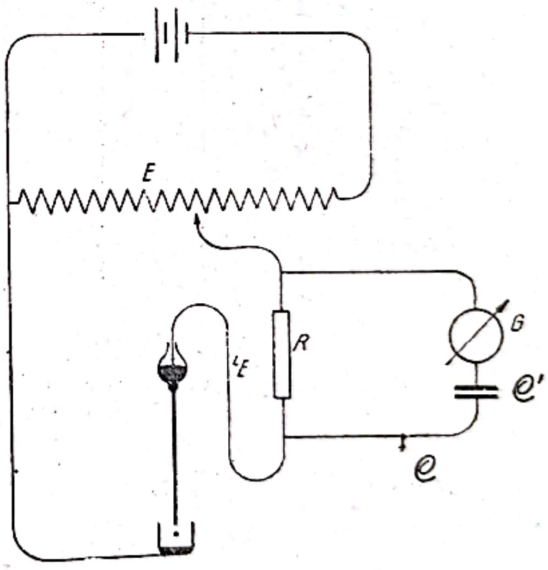


Fig. 13. — Schema instalației pentru înregistrarea curbelor polarografice derivate după Vogel și Říha.

$$i_c = \frac{dQ}{dt} = \frac{d(V\mathscr{C})}{dt} = \mathscr{C}\frac{dV}{dt}. \qquad (39)$$

Tensiunea V de la rezistenţa R este dată de produsul iR, astfel încît

$$i_c = \mathcal{C} R \frac{di}{dt} = \mathcal{C} R \frac{di}{dE_v} \frac{dE_v}{dt} . \qquad (40)$$

Deoarece forţa electromotoare polarizatoare, adică tensiunea aplicată

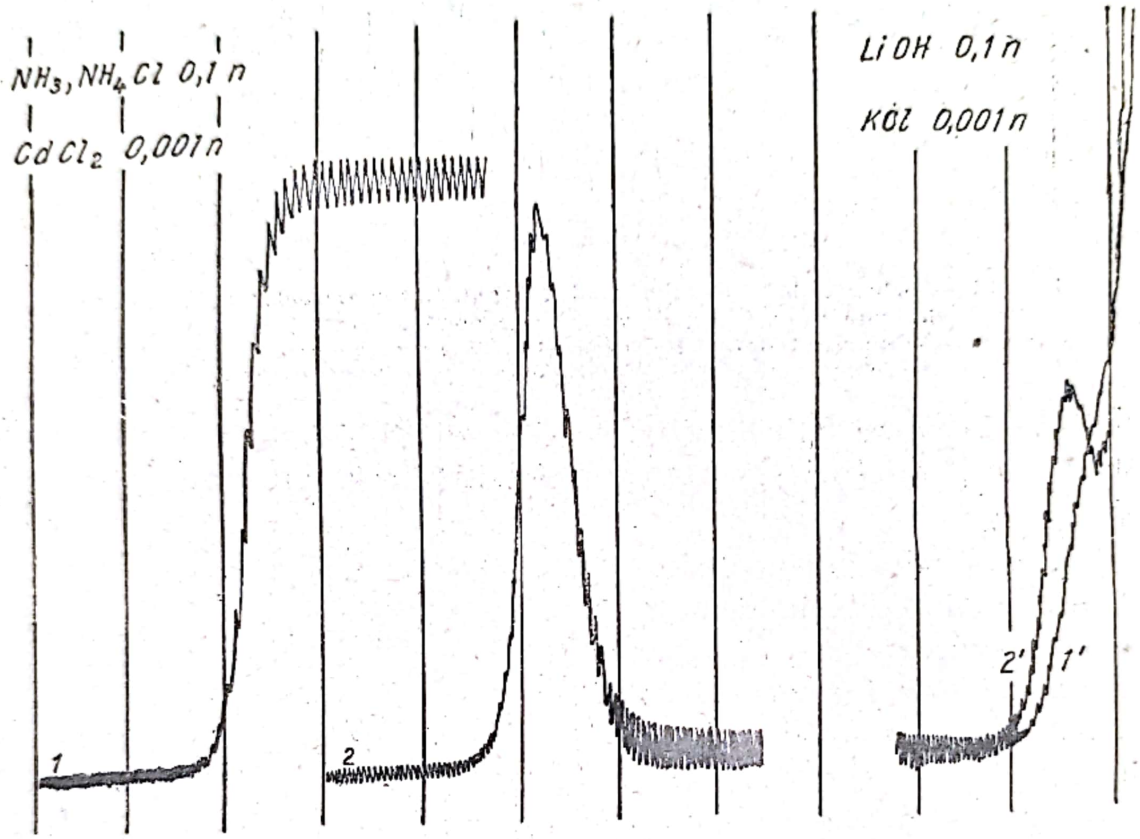


Fig. 14. — Polarograma curbelor normale şi derivate.
1 — $CdCl_2$ 10^{-3} N, NH_3, NH_4Cl în 0,1 N, curba normală; *2* — derivata ei; *1'* — KCl 10^{-3}N în LiOH 0,1 N. curba normală; *2'* — derivata ei.

E_v la rotirea regulată a tamburului potenţiometric creşte proporţional cu timpul, $E_v = Kt$, ecuaţia precedentă $\frac{dE_v}{dt} = K$ poate fi scrisă

$$i_c = K \mathcal{C} R \frac{di}{dE_v} . \qquad (41)$$

Galvanometrul aflat în serie cu condensatorul dă valoarea proporţională derivatei $\frac{di}{dE_v}$ sau, avînd în vedere, că potenţialul electrodului de mercur picător este egal cu tensiunea aplicată, adică $-E = E_v$, aceeaşi expresie pentru $\frac{di}{dE}$.

Prioritatea acestui tip de instalație este trecută în literatură pe nedrept în seama lui P. Levèque și F. Roth [11].

Prin această metodă se măsoară derivata în funcție de timp (constanta K) astfel că nu apare o deviație a galvanometrului cînd învîrtirea firului potențiometric al polarografului se oprește. Se va considera deci, mersul normal al motorului, ceea ce în practică este în majoritatea cazurilor satisfăcut și se obțin curbe perfecte (v. figura 14). Derivata curbelor polarografice are forma unui maxim ascuțit, care, prin situarea lui pe axa absciselor indică potențialul jumătății de treaptă ($E_{1/2}$), deci calitatea, iar prin înălțimea lui (i_m), cantitatea de depolarizant. Aceste valori se obțin și atunci cînd curenții de difuziune nu sînt orizontali sau sînt nepotrivit dezvoltați pentru măsurare. La atingerea curentului de difuziune, derivata revine la zero, oricît ar fi de mare curentul de difuziune. Din această cauză, cu ajutorul curbei derivatei se pot determina substanțe mai puțin nobile, existente ca urme în substanțe mai nobile (ce se reduc la un potențial mai pozitiv), ceea ce în polarografia normală nu este posibil. Derivata caracterizează simetria curbei, ceea ce este necesar din punct de vedere teoretic, pentru reversibilitatea fenomenelor electrodice și din punct de vedere practic, pentru diferențierea curbelor care aproape se suprapun.

ÎNSEMNĂTATEA POTENȚIALELOR JUMĂTĂȚII DE TREAPTĂ

Potențialele jumătății de treaptă sînt noi constante importante în electrochimie. Din ecuațiile deduse reiese că potențialul jumătății de treaptă (făcînd abstracție micile diferențe de ordinul mV, date de membrul $\frac{RT}{nF} \ln \sqrt{\frac{D}{D'}}$) este egal cu potențialul normal redox, determinat la alți electrozi indicatori, de exemplu de platină. Această egalitate este valabilă numai pentru sistemele redox, ale căror forme, oxidată și redusă, se găsesc în soluție (de exemplu : Fe^{2+}/Fe^{3+}, chinonă/hidrochinonă etc.); aceasta a fost confirmată pentru prima dată la sistemele redox anorganice de R. Strubl [12], M. Spálenka [13] și M. Kalousek [14], iar la cele organice de O. H. Müller și J. P. Baumberger [15].

Dacă una dintre forme (de cele mai multe ori cea redusă) reacționează cu materialul din care este făcut electrodul (metalele, prin formare de amalgam), atunci potențialele jumătăților de trepte se deosebesc de potențialele normale. Se va arăta în cele ce urmează că diferența dintre potențialul jumătății de treaptă și cel normal este dată de energia liberă

(afinitatea) de amalgamare. Pentru aceasta se consideră o celulă (figura 15) care are un electrod format din metalul curat şi al doilea de amalgamul aceluiaşi metal; ambii electrozi sînt introduşi în soluţia cationilor metalului de o concentraţie C_0. Concentraţia metalului din amalgam se notează prin c_0.

Forţa electromotoare a acestei celule (E_s) dată de diferenţa dintre potenţialele ambilor electrozi $E_s = E_2 - E_1$, dă valoarea afinităţii A a procesului de amalgamare (variaţia energiei la amalgamare). Deci este valabilă relaţia

$$A = nE_s F = nF(E_2 - E_1). \qquad (42)$$

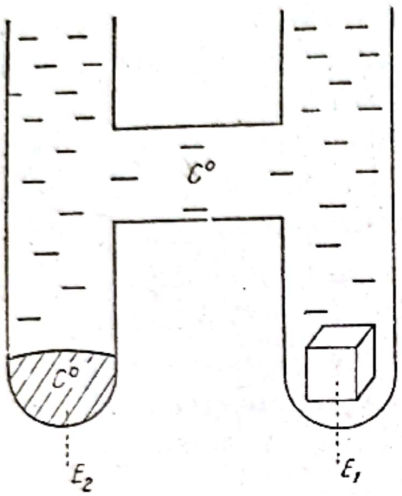


Fig. 15.— Element compus din electrozi de metal şi amalgamul lui.

Potenţialul electrodului de metal în soluţia cationilor săi este dat de relaţia lui Nernst

$$E_1 = PN + \frac{RT}{nF} \ln C_0, \qquad (43)$$

în care PN simbolizează potenţialul normal.

Potenţialul electrodului amalgamat este dat de expresia

$$E_2 = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_0}{C_0}. \qquad (44)$$

Potenţialul normal al electrodului amalgamat, E_0, este practic egal cu potenţialul jumătăţii de treaptă a curbei polarografice $E_{1/2}$ $\left(\text{mai exact } E_{1/2} = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{\frac{D}{D'}}\right)$.

La valoarea $E_{1/2}$ concentraţia cationului de la suprafaţa electrodului trebuie să fie egală cu concentraţia amalgamului; mai exact însă este valabil raportul

$$\frac{c_0}{C_0} = \sqrt{\frac{D}{D'}}, \qquad (45)$$

după cum reiese de exemplu, din ecuaţia curbei catodice dacă se introduc valorile

$$i = \frac{i_d}{2}$$

şi

$$C = \frac{i_d}{kD^{1/2}},$$

în condițiile de difuziune cunoscute scrise (din ecuația (3) și (5)) sub forma

$$C_0 = C - \frac{i}{kD^{1/2}}, \tag{46}$$

$$c_0 = \frac{i}{kD'^{1/2}}, \tag{47}$$

se obține

$$C_0 = \frac{i_d}{2kD^{1/2}} \quad \text{și} \quad c_0 = \frac{i_d}{2kD'^{1/2}}. \tag{48}$$

De aici se obține raportul precedent, care poate fi scris pentru oricare sistem redox sub forma

$$\frac{[\text{Red}]_0}{[\text{Ox}]_0} = \sqrt{\frac{D}{D'}}. \tag{49}$$

Acest raport se obține de asemenea ușor din condițiile de difuziune pentru curba anod-catodică, așa cum s-a arătat pentru curba catodică prin înlocuirea $i = \frac{i_d + I_d}{2}$

$$[\text{Ox}] = \frac{i_d}{k\sqrt{D}}, \quad \text{și} \quad [\text{Red}] = \frac{-I_d}{k\sqrt{D'}}.$$

Constanta $k = 0{,}627\ nFm^{2/3} t_1^{1/6}$.

Din cele de mai sus reiese, că potențialul jumătății de treaptă poate fi considerat egal cu potențialul normal al electrodului de amalgam, adică

$$E_0 \cong E_{1/2}. \tag{50}$$

Prin înlocuirea în ecuația pentru afinitatea amalgamării, se obține relația

$$A = nF\,(E_{1/2} - PN) - RT \ln c_0, \tag{51}$$

respectiv

$$A^* = E_{1/2} - PN - \frac{RT}{nF} \ln c_0. \tag{52}$$

Această ecuație dă afinitatea metalului față de mercur la o concentrație a amalgamului c_0. Pentru măsurările practice se alege valoarea $c_0 = 10^{-3}$ m și afinitățile sînt raportate la concentrația milimolară a amalgamului.

Valorile afinităților astfel calculate după J. Heyrovský [16] sînt date în tabelă.

Uneori se dau valorile energiei amalgamării față de concentrația amalgamelor saturate (C_0^s) sau se calculează față de concentrația molară a amalgamelor.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelă

Afinităţile amalgamării a unor cationi

Cationul	$E_{1/2}$	PN	$\frac{RT}{nF}\ln 10^{-3}$	A^*(V)	A^* (cal) pentru echivalent
Li^+	−2,31	−3,24	−0,18	1,1	25 600
Na^+	−2,15	−3,00	−0,18	1,03	23 800
K^+	−2,17	−3,21	−0,18	1,22	28 200
Rb^+	−2,07	−3,21	−0,18	1,32	30 500
Cs^+	−2,09	−3,21	−0,18	1,30	30 000
Ca^{2+}	−2,23	−3,1	−0,09	1,0	23 100
Sr^{2+}	−2,13	−3,0	−0,09	1,0	23 100
Ba^{2+}	−1,94	−3,1	−0,09	1,3	30 000
Zn^{2+}	−1,06	−1,05	−0,09	0,08	1 850
In^{3+}	−0,63	−0,62	−0,06	0,05	1 150
Cd^{2+}	−0,63	−0,69	−0,09	0,15	3 460
Sn^{2+}	−0,47	−0,42	−0,09	0,04	925
Pb^{2+}	−0,46	−0,41	−0,09	0,04	925
Tl^+	−0,50	−0,62	−0,18	0,30	6 920
Sb^{3+}	−0,21	−0,15	−0,06	0,0	0
Bi^{3+}	−0,03	−0,05	−0,06	0,08	1 850
Cu^{2+}	−0,03	+0,06	−0,09	0,00	0

Din tabelă reiese marea afinitate a metalelor alcaline şi alcalino-pământoase faţă de mercur, în timp ce afinitatea metalelor nobile este foarte mică.

În formulele deduse, pentru simplificare nu au fost luaţi în considerare coeficienţii de activitate ai formelor oxidate şi reduse cum ar fi fost mai exact, ci în locul activităţii au fost introduse concentraţiile acestor forme. M. v. Stackelberg [7] şi J. J. Lingane [17] au ţinut seamă de coeficienţii de afinitate; ei au arătat că potenţialele jumătăţii de treaptă calculate din potenţialul normal şi energia amalgamării corespund valorilor găsite experimental.

Corecţia pentru coeficienţii de activitate la concentraţia 0,1 M a electrolitului de bază nu este însă mare; se ţine seamă de ea numai în măsurătorile foarte exacte ale potenţialelor jumătăţilor de treaptă cu ajutorul metodei celor trei electrozi [18], [19], prin care se poate atinge precizia [19] de ±1 mV. Prin curbele din polarogramă se poate atinge precizia de ±5 mV.

INFLUENŢA FORŢEI IONICE

Măsurătorile precise arată că potenţialul jumătăţii de treaptă a cationilor depinde de forţa ionică şi anume la creşterea forţei ionice se deplasează spre potenţiale cu valori mai negative. Aceasta se datoreşte faptului că $E_{1/2}$ trebuie să depindă de coeficienţii de activitate ai formei oxidate

Scanned with OKEN Scanner

f și ai celei reduse f', dacă în locul concentrației se ține seamă de activități. Potențialul sistemului redox este dat de expresia

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\mathrm{Red})_0}{(\mathrm{Ox})_0}, \tag{53}$$

unde ( ) înseamnă activitățile. Exprimînd această relație cu ajutorul concentrațiilor se obține

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{f'}{f} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\mathrm{Red})_0}{(\mathrm{Ox})_0}. \tag{53 a}$$

Potențialul jumătății de treaptă este definit prin (ecuația (49))

$$\frac{[\mathrm{Red}]_0}{[\mathrm{Ox}]_0} = \sqrt{\frac{D}{D'}}.$$

Prin introducerea acestor condiții, pentru potențialul jumătății de treaptă se obține

$$E_{1/2} = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{f'}{f} - \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{\frac{D}{D'}}. \tag{54}$$

În această ecuație, ultimii doi membri depind de forța ionică μ. La depunerea cationilor se formează un amalgam foarte diluat și f' este practic egal cu unu, însă coeficientul de activitate al cationului f într-un electrolit în exces este mai mic decît 1 și deoarece f se micșorează cu forța ionică, $E_{1/2}$ conform ecuației (54) se deplasează spre valorile mai negative ale potențialelor. Influența forței ionice a fost stabilită prima dată de Lingane [17], care a găsit o bună concordanță cu deplasările teoretice, atîta vreme cît, prin creșterea forței ionice, nu s-a ajuns la formarea de complex cu anionul electrolitului în exces.

A. A. Vlček [20] recomandă pentru calculele termodinamice cele mai precise, să se determine valoarea potențialului jumătății de treaptă extrapolat $(E_{1/2})_{\mu=0}$ din dependența lui $E_{1/2}$ față de $\sqrt{\mu}$, care este pentru sistemul electrodic reversibil egal cu potențialul redox normal la trecerea curentului E_0^i

$$(E_{1/2})_{\mu=0} = E_0^i = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{\frac{D_0}{D_0'}}, \tag{55}$$

în care D_0 și D_0' sînt coeficienții de difuziune corespunzători pentru $\mu = 0$.

Se poate face această extrapolare întrucît pentru valori mai mici ale lui μ ($\mu \cong 0{,}3$), dependența lui $E_{1/2}$ față de $\sqrt{\mu}$ este liniară. Potențialele jumătăților de treaptă, calculate din potențialele normale termodinamice pentru $\mu = 0$ corespund perfect cu potențialele jumătăților de treaptă extrapolate, așa cum a arătat A. A. Vlček [20] în cazul Tl^+, Pb^{2+} și a metalelor alcaline și K. Micka [21] pentru Zn^{2+} în cloruri.

Scanned with OKEN Scanner

ECUAŢIA CURBEI POLAROGRAFICE LUÎNDU-SE ÎN CONSIDERARE DIFUZIUNEA SFERICĂ

Deşi în capitolul despre curenţii de difuziune s-a arătat că ecuaţia curentului de difuziune corectată pentru difuziunea sferică este mai exactă, în toate cazurile curbelor polarografice a fost întrebuinţată ecuaţia simplă a lui Ilkovič. Mai întîi de toate, întrebuinţînd ecuaţia lui Ilkovič, ecuaţiile curbelor polarografice sînt mai simple şi în acelaşi timp corespund experienţelor. În afară de aceasta ecuaţia lui Ilkovič pentru curenţii medii ai picăturilor următoare primei, corespunde mai bine decît ecuaţia corectată pentru difuziunea sferică. Pentru completare se menţionează însă şi rezultatele obţinute pentru întrebuinţarea ecuaţiei corectate pentru difuziunea sferică în cazul reducerii catodice.

J. Kouteckỳ [22] a arătat că în acest caz este valabilă relaţia (v. ecuaţia (8))

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i} \sqrt{\frac{D}{D'}}, \tag{56}$$

în care însă potenţialul jumătăţii de treaptă depinde de viteza de scurgere m şi de timpul de picurare t_1, adică

$$E_{1/2} - E_0 = -\frac{RT}{nF} 3{,}4 \frac{t_1^{1/6}}{m^{1/3}} (\sqrt{D} + \sqrt{D'}), \tag{57}$$

astfel că potenţialul jumătăţii de treaptă în condiţiile, pentru care este valabilă ecuaţia corectată pentru difuziunea sferică, ar trebui să depindă oarecum de constantele capilarei.

H. Strehlow şi M. v. Stackelberg [23] au găsit însă că deplasarea lui $E_{1/2}$ este mai mare ca cea teoretică. K. Micka [21] studiind separat influenţa lui m şi t_1 a găsit că $E_{1/2}$ nu depinde de timpul de picurare. Cu creşterea vitezei de scurgere $E_{1/2}$ se deplasează spre valori mai pozitive ale potenţialelor pentru Tl^+ şi Zn^{2+}, pe cînd pentru Fe^{3+} în oxalat deplasarea nu depinde de viteza de scurgere. Deplasările pentru Tl^+ şi Zn^{2+}, care sînt mai mari decît ar fi de aşteptat din ecuaţia (57), explică convexitatea din interiorul picăturii pentru viteze de scurgere mai mari; amalgamul se diluează şi din această cauză (după ecuaţia lui Nernst) potenţialul electrodului capătă valori pozitiv mai mari.

În concluzie se poate spune că variaţiile teoretice ale lui $E_{1/2}$ cu constantele capilarei sînt foarte mici pentru capilarele obişnuite ($m = 1—2$ mg/s) şi de cele mai multe ori mai mici decît eroarea experimentală obişnuită în determinarea lui $E_{1/2}$; pentru acest motiv potenţialul jumătăţii de treaptă poate fi considerat şi mai departe constanta caracteristică pentru depolarizantul dat.

Scanned with OKEN Scanner

CURBELE $i-t$ LA DIFERITE POTENȚIALE ALE CURBEI POLAROGRAFICE

După ecuația lui J. Heyrovský — D. Ilkovič [1] a curbei polarografice, curbele reprezentînd variația curentului în funcție de timp (curbele $i-t$) trebuie să fie parabole cu exponentul 1/6, independente de potențial, dacă este vorba de difuziunea produsului reacției electrodice înapoi în soluție sau, în interiorul picăturii de mercur. Aceasta este consecința premisei despre mersul difuziunii liniare, cerută la deducerea ecuației lui Ilkovič.

Din simetria sferică a electrodului picător reiese diferența dintre mărimea și forma spațiului de difuziune din afară și din interiorul electrodului. Din această cauză trebuie să se facă o diferență pentru cazul cînd produsul reacției electrodice difuzează în interiorul picăturii. Condițiile definite la care are loc difuziunea în ambele cazuri, chiar cu aceiași coeficienți de difuziune ai formelor oxidate și reduse ale depolarizantului, duc la diferite mărimi ale curentului polarografic și la variația exponentului curbelor $i-t$ cu potențialul.

Să se considere, ca exemplu, că în soluție este prezentă numai forma oxidată și produsul de reducere difuzează în primul caz înapoi în soluție și în al doilea caz în interiorul picăturii prin formare de amalgam.

În aceste condiții după J. Koutecký [22] și J. Weber [24] curentul polarografic instantaneu în dependență de potențial este determinat prin relația

$$i = 0{,}732\, nFD^{1/2}\, Cm^{2/3}\, t^{1/6}\, \frac{\lambda}{\lambda + \sqrt{\frac{D}{D'}}} \left(1 + \frac{3{,}96\, D^{1/2}\, t^{1/6}}{m^{1/3}} \cdot \frac{\lambda \pm 1}{\lambda + \sqrt{\frac{D}{D'}}} \right). \quad (58)$$

Semnul pozitiv al membrului al doilea din paranteză este valabil pentru formele readuse înapoi în soluție, semnul negativ pentru difuziunea metalului în amalgam. Mărimea λ reprezintă funcția potențialului

$$\lambda = e^{-\frac{nF}{RT}(E - E_0)} = \frac{[\mathrm{Red}]_0}{[\mathrm{Ox}]_0}. \quad (59)$$

Primul membru după înmulțirea parantezei reprezintă dependența curentului instantaneu față de potențial dacă se pleacă de la ecuația lui Ilkovič și al doilea membru reprezintă corecția pentru difuziunea sferică.

Pentru cazul că produsul transformării electrodice difuzează înapoi în soluție, expresia are, așa după cum s-a spus, semnul pozitiv

$$\frac{\lambda + 1}{\lambda + \sqrt{\frac{D}{D'}}} = \delta, \quad (60)$$

Scanned with OKEN Scanner

în timp ce δ este apropiat de unu ; în modul acesta membrul care reprezintă corecţia are mereu valoarea pozitivă, fiind independent de potenţial şi dependent numai de coeficientul de difuziune, viteza de scurgere şi timpul de picurare.

Corecţia pentru difuziunea sferică măreşte atît valoarea absolută, cît şi exponentul curbei $i-t$. Pentru înclinarea β, dependenţa logaritmică a curentului faţă de timp este dată de expresia

$$\beta = \frac{d \ln i}{d \ln t}. \tag{61}$$

Prin înlocuirea din ecuaţia (58) se obţine

$$\beta = \frac{1}{6} + 0{,}661\, D^{1/2} m^{-1/3} t^{1/6} \delta. \tag{62}$$

Deoarece dependenţa lui β faţă de timp este dată de parabola 1/6, înclinarea pentru timpurile mai mari decît 1 s creşte numai puţin cu timpul; valoarea ei medie este pentru intervalul de timp de 1—6 s aproximativ 0,192 (pentru $m = 1$ mg/s, $D = 10^{-5}$ cm^2/s, $\delta = 1$) şi nu depinde de potenţial.

J. K ů t a şi I. S m o l é r [25] au arătat experimental că la reducerile reversibile, unde produsul reducerii difuzează înapoi în soluţie, de exemplu la : Fe^{3+} în oxalat, Ti^{4+} în oxalat, chinona în soluţia tampon de fosfat, cu condiţia eliminării transportului polarizării de concentraţie, adică pe prima picătură, exponenţii curbelor $i-t$ sînt constanţi şi apropiaţi valorii teoretice după ecuaţia corectată pentru difuziunea sferică, la toate potenţialele curbei polarografice (corespunzătoare de exemplu la $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ şi $\frac{3}{4}\,\bar{i}_d$).

La difuziunea formei reduse a depolarizantului în interiorul picăturii, corecţia pentru difuziunea sferică depinde, de asemenea, de λ, deci de aşezarea potenţialului electrodului de mercur picător faţă de potenţialul redox (practic egal cu $E_{1/2}$).

La potenţiale cu valori considerabil mai negative decît $E_{1/2}$, deci la curentul limită al curbei clasice, λ creşte deasupra tuturor limitelor şi deoarece este valabilă relaţia

$$\lim_{\lambda \to \infty} \frac{\lambda - 1}{\lambda + \sqrt{\frac{D}{D'}}} = 1, \tag{63}$$

membrul de corecție atinge valorile pozitive maxime. Curentul calculat după ecuația corectată este mai mare decît după ecuația lui Ilkovič și atinge aceleași valori ca în cazul difuziunii înapoi în soluție a constituentului redus al sistemului pentru $\delta = 1$.

La potențialul jumătății de treaptă ($E_{1/2} \cong E_0$), $\lambda = 1$, deci

$$\frac{\lambda - 1}{\lambda + \sqrt{\frac{D}{D'}}} = 0. \tag{64}$$

Întreg membrul de corecție este egal cu zero și curentul calculat, admițînd difuziunea sferică, este egal cu curentul determinat cu ajutorul ecuației lui Ilkovič.

În sfîrșit, la potențiale cu valori cu mult mai pozitive decît potențialul jumătății de treaptă (la piciorul curbei polarografice), λ se apropie de zero și membrul de corecție atinge valorile maxime negative

$$\lim_{\lambda \to 0} \frac{\lambda - 1}{\lambda + \sqrt{\frac{D}{D'}}} = -\sqrt{\frac{D}{D'}}. \tag{65}$$

Curentul calculat după ecuația corectată este mai mic decît după ecuația lui Ilkovič.

Realitatea, că datorită influenței corecției asupra difuziunii sferice, curentul se mărește la potențiale mai negative decît $E_{1/2}$ și se micșorează la potențiale mai pozitive decît $E_{1/2}$, ar putea fi la prima vedere surprinzătoare.

Însă acest fenomen reiese din varietatea spațiilor de difuziune ale substanței oxidate și reduse, dacă forma redusă formează amalgam. Forma oxidată difuzează spre spațiul curbat sferic din afară și deci dintr-un spațiu *mai mare* decît la difuziunea liniară. Din această cauză, difuziunea este favorizată și cantitatea substanței transportate este mai mare decît ar corespunde transformării la difuziunea liniară. Dimpotrivă, forma redusă difuzează de pe suprafața curbă a picăturii în interiorul picăturii, deci într-un spațiu mai mic decît la difuziunea liniară; prin aceasta difuziunea este mai grea și concentrația substanței reduse crește cu timpul la suprafața electrodului. La potențiale cu valori cu mult mai negative decît potențialul jumătății de treaptă mărimea curentului este determinată în primul rînd de difuziunea componentului oxidat, deoarece la aceste potențiale λ este atît de mare și $[Ox]_0$ foarte mică, încît diferența $([Ox] - [Ox]_0)$ proporțională cu mărimea difuziunii componentului oxidat, nu produce practic o variație nici printr-o considerabilă mărire a $[Red]_0$.

Prin analogie, la potenţialele corespunzătoare piciorului curbei polarografice dimpotrivă, difuziunea formei reduse în interiorul picăturii determină mărimea curentului. Din cele menţionate reiese că la potenţiale cu valori mai negative decît potenţialul jumătăţii de treaptă, corecţia ecuaţiei lui Ilkovič este pozitivă, iar la potenţiale cu valori mai negative, ea este negativă.

Coeficientul unghiular al analizei logaritmice, β, este în cazul difuziunii formei reduse în interiorul picăturii, determinat de relaţia

$$\beta = \frac{d \ln i}{d \ln t} = \frac{1}{6} + 0{,}661\, D^{1/2}\, m^{-1/3}\, t^{1/6}\, \frac{\lambda - 1}{\lambda + \sqrt{\frac{D}{D'}}}. \qquad (66)$$

Deducerea relaţiilor menţionate şi presupunerile date au fost formulate foarte clar de J. W e b e r [24]. Valorile lui β, calculate pentru timpurile 1—6 s (pentru $m = 1$ mg/s şi $D = 10^{-5}$ cm²/s) pentru potenţialele corespunzătoare fracţiunilor de curent 0,1; 0,25; 0,50; 0,75 şi 1 din curentul de difuziune, sînt 0,142; 0,156; 0,167; 0,180; 0,192. J. K ů t a şi I. S m o l é r [25] au verificat aceste rapoarte pentru descărcarea reversibilă a cationilor şi au găsit o bună concordanţă cu teoria pe prima picătură. Cu această problemă s-au ocupat, de asemenea, K. B. O l d h a m şi colaboratorii [26]. Formularea lor matematică însă nu este îndeajuns de precisă şi curbele i—t nu le-au înregistrat pe prima picătură, astfel încît rezultatele lor sînt însoţite de o eroare considerabilă.

Este încă necesar să se amintească importanta descoperire [25] observată la fenomenele reversibile, anume că produsul reacţiei electrodice difuzează înapoi în soluţie sau în interiorul picăturii. Cu micşorarea raportului $\frac{\bar{i}}{i_d}$ (în sensul potenţialelor cu valori mai pozitive, adică spre piciorul curbei) se micşorează diferenţa dintre curba i—t de pe prima picătură şi a celor de pe picăturile următoare, datorită polarizării de concentraţie, pînă la potenţialul la care curentul atinge $\frac{1}{10}$ sau $\frac{1}{20}$ din curentul de difuziune, curbele i—t de pe prima picătură şi de pe cele următoare sînt la fel (figura 16) şi dependenţa lor logaritmică este liniară. Prin aceasta se confirmă din nou, pe altă cale, descoperirea importantă a lui W. H a n s

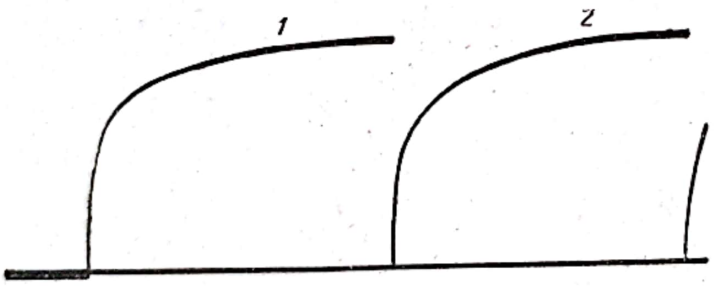


Fig. 16. — Curbele i—t ale Tl^+ la potenţialul corespunzător la 1/10 din curentul de difuziune, la prima picătură şi la cele următoare.

[27], [28] și I. Smolér [29] despre epuizarea depolarizantului din jurul electrodului picător prin polarizarea antecedentă, constatată în cazul curbelor $i-t$ la potențialele curentului de difuziune limită. La curenți mai mici, epuizarea depolarizantului în jurul picăturii este foarte mică din care cauză forma curbelor $i-t$ la prima picătură și la picăturile următoare este aceeași.

BIBLIOGRAFIE

1. J. Heyrovský, D. Ilkovič, Collection, *7*, 198 (1935).
2. J. Tomeš, Collection, *9*, 12 (1937).
3. J. Heyrovsky, M. Kalousek, Collection, *11*, 464 (1939).
4. J. J. Lingane, J. Am. Chem. Soc., *61*, 976, (1939).
5. I. Kössler, Collection, *15*, 723 (1950).
6. A. Tockstein, Chem. Listy, *45*, 193 (1951); Collection, *16*, 101 (1951).
7. M. v. Stackelberg, Z. Elektrochem., *45*, 446 (1939); *Polarographische Arbeitmethoden*, Berlin, 1950, 282.
8. J. Heyrovský, Brevet cehoslovac declarat sub numărul P 4672—46 din 2 X 1947, Chem. Listy, *43*, 149 (1949).
9. J. Vogel, J. Řiha, Brevet cehoslovac declarat sub numărul P 3181—48 din 22 X 1948 în referatul lui J. Heyrovský: Chem. Listy, *43*, 149 (1949); J. Chim. Phys., *47*, 5 (1950).
10. J. Řiha, Chem. Listy, *45*, 189 (1951); Collection, 16/17, 479 (1951/52).
11. P. Levèque, F. Roth, J. Chim. Phys., *46*, 480 (1949); *47*, 623 (1950).
12. R. Strubl, Collection, *10*, 475 (1938).
13. M. Spálenka, Collection, *11*, 146 (1939).
14. M. Kalousek, Collection, *11*, 592 (1939).
15. O. H. Müller, J. P. Baumberger, Trans. Electrochem. Soc., *71*, 169 (1937).
16. J. Heyrovský, *Polarographie*, Springer, Viena, 1941, 35.
17. J. J. Lingane, J. Am. Chem. Soc., *61*, 2099 (1939).
18. H. J. Gardner, Nature, *167*, 158 (1951).
19. A. A. Vlček, Chem. Listy, *48*, 189 (1954); Collection, *19*, 862 (1954).
20. — Chem. Listy, *48*, 1474 (1954); Collection, *20*, 400 (1955).
21. K. Micka, Chem. Listy, *50*, 203 (1956); Collection, *21*, 1246 (1956).
22. J. Koutecký, Čsl. Čas. Fys., *2*, 117 (1952); Czechosl. J. Phys., *2*, *50* (1953).
23. H. Strehlow, M. v. Stackelberg, Z. Elektrochem., *54*, 51 (1950).
24. J. Weber, Chem. Listy, *52*, 1249 (1958).
25. J. Kúta, I. Smolér, Chem. Listy, *52*, 1259 (1958); Z. Phys. Chem., Sonderheft, 58 (1958).
26. K. B. Oldham, P. Kivalo, H. A. Laitinen, J. Am. Chem. Soc., *75*, 5712 (1953).
27. W. Hans, W. Henne, Naturwiss., *40*, 524 (1953).
28. W. Hans, W. Henne, E. Meurer, Z. Elektrochem., *58*, 836 (1954).
29. I. Smolér, Chem. Zvesti, *8*, 867 (1954).

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL IX

FENOMENELE REVERSIBILE DE DIFUZIUNE. IONII COMPLECȘI

La deducerea ecuațiilor curbelor polarografice s-au considerat numai ionii de metal liberi Me^{n+} din soluție, deși se știe că în soluții apoase nu există cationi complet liberi, deoarece în majoritatea cazurilor ei sînt hidratați.

În acest capitol se va ține seamă de legăturile mai puternice ale cationilor cu reactivul ce formează complecși. Cationul legat în complex se poate depune la electrodul de mercur ca metal sau poate trece de la o valență superioară la o alta inferioară și invers.

9.1. REDUCEREA COMPLEXULUI PRIN FORMARE DE AMALGAM

În cele ce urmează se vor considera cationii din complecși, care sînt reduși și unde forma redusă (metalul) formează cu mercurul un amalgam (cationul în forma redusă nu este legat în complex).

Se va mai considera că reacția electrodică este *reversibilă* și concentrația reactivului ce formează complexul este atît de mare, încît concentrația lui este aceeași și constantă atît în soluție cît și la electrod. În acest timp, echilibrul dintre cationul Me^{n+}, cu numărul de coordinație X^{m-} (respectiv cu numărul de coordinație fără sarcină X) și cationul din complex $MeX_p^{(mp-n)}$ (respectiv MeX_p^{n+}) trebuie să se stabilească foarte repede — *echilibrul mobil.*

Potențialul jumătății de treaptă a reducerii ionului din complex are valori mai negative decît potențialul jumătății de treaptă a ionului liber, deoarece ionul trebuie mai întîi să fie eliberat din complex, ceea ce se manifestă prin deplasarea valorii $E_{1/2}$ spre potențiale cu valori mai negative.

Scanned with OKEN Scanner

Într-un astfel de caz, este posibil ca din deplasarea potențialului jumătății de treaptă a complexului să se calculeze atît compoziția complexului, cît și constanta de echilibru a formării complexului.

Ecuația pentru reversibilitatea eliminării complexului a fost dedusă pentru prima dată de J. Heyrovský și D. Ilkovič [1], [2] și mai tîrziu de M. v. Stackelberg și H. v. Freyhold [3] și J. J. Lingane [4].

Formarea complexului are loc după ecuația

$$Me^{n+} + pX^{m-} = MeX_p^{(mp-n)-}, \tag{1}$$

de exemplu

$$Pb^{2+} + 3OH^- = Pb(OH)_3^-. \tag{2}$$

Constanta de echilibru a formării complexului este dată de ecuația

$$K = \frac{[MeX_p^{(mp-n)-}]_0}{[Me^{n+}]_0[X^{m-}]^p}, \tag{3}$$

în care indexul zero indică concentrația de la suprafața electrodului. Concentrația reactivului ce formează complexul este atît de mare, încît $[X^{m-}]_0 = [X^{m-}]$, ceea ce înseamnă că la suprafața electrodului cît și în interiorul soluției concentrația lui este aceeași. La electrodul de mercur picător se reduc numai cationii liberi, așa încît din cauza deplasării echilibrului se eliberează alți cationi din complex.

Potențialul electrodului este determinat de ecuația lui Nernst

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Me]_0}{[Me^{n+}]_0}. \tag{4}$$

Dacă pentru valoarea lui $[Me^{n+}]_0$ se introduce valoarea din constanta de echilibru K (ecuația (3)) se obține relația

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Me]_0[X^{m-}]^p K}{[Me\,X_p^{(mp-n)-}]_0}. \tag{5}$$

Particulele ce difuzează spre electrod sînt în acest caz cationii complecși, așa încît, pentru condiția de difuziune a lui Ilkovič, se poate scrie relația

$$i = \varkappa^*\left([MeX_p^{(mp-n)-}] - [MeX_p^{(mp-n)-}]_0\right). \tag{6}$$

Cînd $[MeX_p^{(mp-n)-}]_0 = 0$, s-a atins curentul de difuziune limită

$$i_d = \varkappa^*[MeX_p^{(mp-n)-}]. \tag{7}$$

Atomii de metal depuși difuzează în interiorul picăturii, unde concentrația lor este zero. În același timp este valabilă relația

$$i = \varkappa'[Me]_0. \tag{8}$$

Scanned with OKEN Scanner

Prin introducerea condiţiilor de difuziune în ecuaţia lui Nernst, se obţine relaţia pentru potenţialul curbei complexului, $E_{complex}$

$$E_{complex} = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i} \sqrt{\frac{D^*}{D'}} - \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \ln [X^{m-}]^p . \quad (9)$$

Pentru dependenţa potenţialului faţă de curent la eliminarea ionului simplu, E_{liber} este valabilă relaţia cunoscută

$$E_{liber} = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i} \sqrt{\frac{D}{D'}} . \quad (10)$$

Dacă se înlocuieşte $i = \frac{i_d}{2}$ şi se scade ecuaţia (10) din ecuaţia (9) rezultă

$$(E_{1/2})_{complex} - (E_{1/2})_{liber} = \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{\frac{D}{D^*}} - \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \ln [X^{m-}]^p . \quad (11)$$

După această ecuaţie, dependenţa faţă de logaritmul concentraţiei reactivului ce formează complexul trebuie să fie o dreaptă, din a cărei valoare a coeficientului unghiular poate fi determinat numărul de coordinaţie p. Totodată se observă că cu cît K este mai mare, adică cu cît complexul este mai stabil, cu atît potenţialul jumătăţii de treaptă a complexului este mai negativ.

Pentru multe cazuri, în calculele aproximative se poate neglija primul membru din partea dreaptă a ecuaţiei (9) cînd valoarea coeficientului de difuziune al cationului complex, D^*, este apropiată de valoarea coeficientului de difuziune al cationului liber, D. Pentru calculele mai precise, raportul $\sqrt{\frac{D^*}{D}}$ poate fi uşor determinat experimental din raportul curenţilor de difuziune ai cationului complex şi ai cationului liber, la aceleaşi concentraţii, în aceleaşi condiţii experimentale.

Primul caz studiat mai profund a fost reacţia între ionii Pb^{2+} şi OH^- la formarea $Pb(OH)_3^-$ (figura 1). J. J. Lingane [4] a determinat $\log K = 12{,}8$ pentru $\mu = 0{,}1$, iar din dependenţa lui $E_{1/2}$ faţă de concentraţia reactivului ce formează complexul, pentru numărul de coordinaţie legat în complex, valoarea $p = 3$.

A. A. Vlcek [5] a verificat rezultatele lui Lingane cu o tehnică de măsurare îmbunătăţită (a măsurat valorile lui $E_{1/2}$ în stadiul fără curent, cu sistemul celor trei electrozi) şi din dependenţa lui $E_{1/2}$ faţă de $\log (OH^-)$ a confirmat valoarea $p = 3$ (v. figura 2). Coeficientul unghiular al lui $E_{1/2}$ faţă de $\log (OH^-)$ este 84 mV, în comparaţie cu 88,5 mV, stabilit după expresia $\frac{3}{2} \frac{RT}{nF} 2{,}3$.

Scanned with OKEN Scanner

Autorul [5] recomandă efectuarea extrapolării valorilor potențialelor jumătăților de trepte la forța ionică zero, ceea ce face posibilă

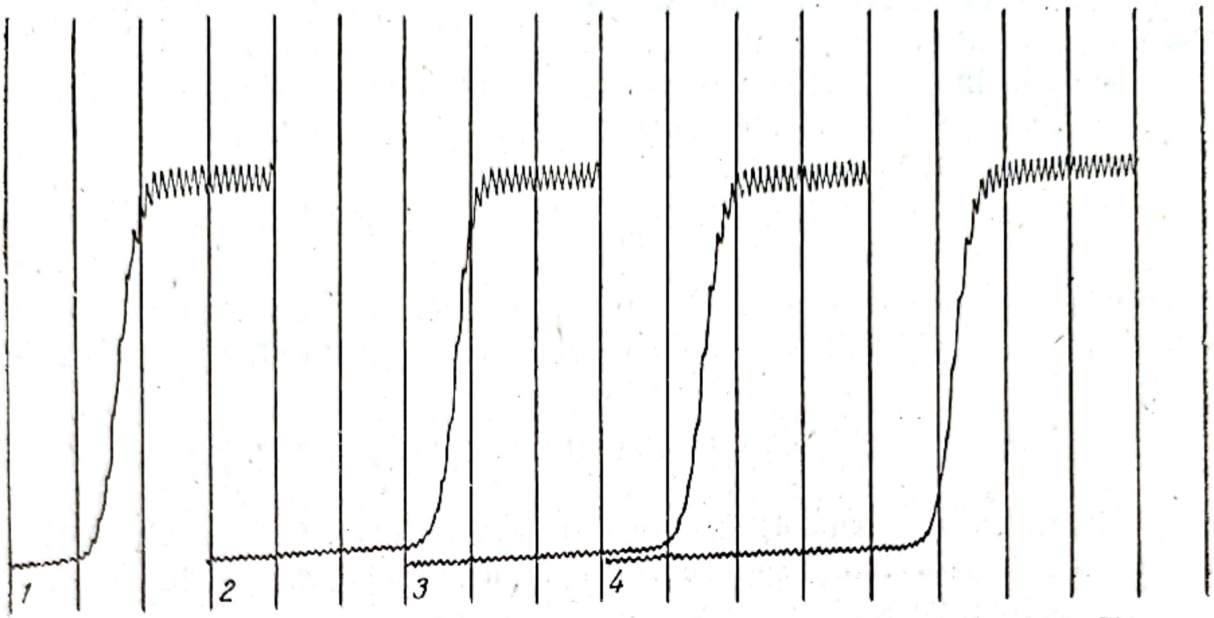


Fig. 1. — Deplasarea potențialului jumătății de treaptă a ionilor de Pb^{2+} după adăugare de NaOH 5.10^{-4} m Pb^{2+}.

Curba *1* — KNO_3 1 m; curba *2* — NaOH 1,2. 10^{-2}m, KNO_3 m; curba *3* — NaOH 0,1 m KNO_3 0,9 m; curba *4* — NaOH 1 m. Începutul curbelor de la — 0,28 V, față de electrodul de calomel saturat, 10^{0} mV/abs.

calcularea valorii termodinamice a formării complexului din potențialele jumătăților de trepte extrapolate. Pentru constanta formării complexului a găsit valoarea $\log K = 13{,}95 \pm 0{,}08$.

Din această valoare pentru K se poate determina potențialul electrodului normal al plumbitului în echilibru cu electrodul de plumb $PN_{Pb(OH_2)^-} = -0{,}817$ V $\pm$ 0,002 V (*ENC*), la 25° C, în concordanță cu experiențele polarografice și cu valoarea găsită de W. M. Latimer [6] — 0,82 V (*ENC*); valoarea găsită polarografic poate fi considerată mai precisă.

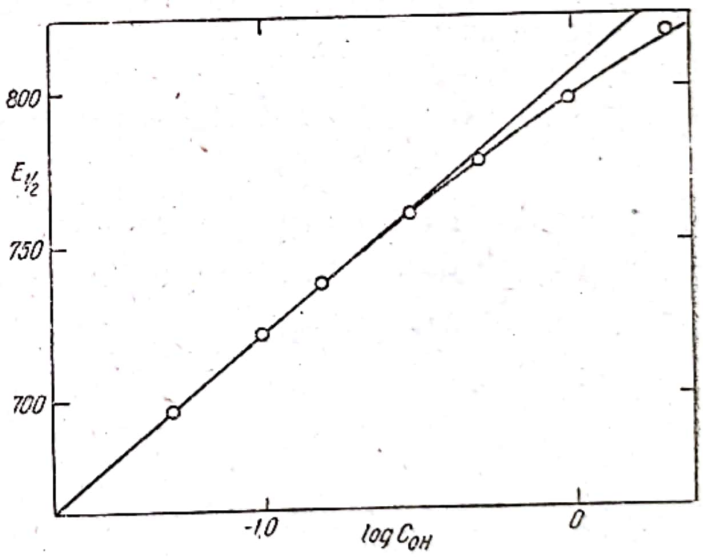


Fig. 2. — Dependența potențialului jumătății de treaptă a Pb^{2+} față de logaritmul concentrației ionilor OH^-.

Formula pentru curba reversibilă a cationului complex cere ca echilibrul să fie deplasat cu predominanță spre partea formării comple-

xului, ceea ce înseamnă, în afară de altele, că reactivul ce formează complexul trebuie să fie în exces, altfel se poate ajunge la variaţia lui $\Delta E_{1/2}$, ca urmare a variaţiei la suprafaţa electrodului a concentraţiei reactivului ce formează complexul.

Această influenţă poate fi uşor calculată după J. K o r y t a [6 a]. Ecuaţia pentru curba complexului este

$$(E_{1/2})_{\text{complex}} = (E_{1/2})_{\text{liber}} + \frac{RT}{2nF} \ln \sqrt{\frac{D}{D^*}} - \frac{RT}{nF} \ln K[\mathrm{X}]^p , \qquad (12)$$

în care, pentru simplificare, nu s-au scris semnele sarcinii. Pentru fluxul substanţei reactivului formator de complex de la electrod, este valabilă relaţia

$$kD_{\mathrm{X}}^{1/2} \left([\mathrm{X}]_0 - [\mathrm{X}] \right) = pkD^{*1/2} \left([\mathrm{MeX}_p] - [\mathrm{MeX}_p]_0 \right) , \qquad (13)$$

unde din nou complexul MeX_p este scris fără sarcină. Creşterea relativă a concentraţiei reactivului ce formează complexul la suprafaţa electrodului este dată de relaţia

$$\Delta_{\mathrm{X}} = \frac{[\mathrm{X}]_0 - [\mathrm{X}]}{[\mathrm{X}]} = \frac{D^{*1/2}}{D_{\mathrm{X}}^{1/2}} p \frac{[\mathrm{MeX}_p] - [\mathrm{MeX}_p]_0}{[\mathrm{X}]} . \qquad (14)$$

Pentru variaţia potenţialului jumătăţii de treaptă datorită variaţiei la suprafaţa electrodului a concentraţiei reactivului ce formează complexul, se poate scrie

$$\Delta E_{1/2} = \frac{RT}{nF} \ln (1 + \Delta_{\mathrm{X}})^p \cong \frac{RT}{nF} p \, \Delta_{\mathrm{X}} . \qquad (15)$$

Introducînd pentru Δ_{X} valoarea din ecuaţia (14), făcînd pe $[\mathrm{MeX}_p]_0 = \frac{1}{2} [\mathrm{MeX}_p]$ (pentru jumătatea de treaptă) şi notînd prin N excesul de reactiv formator de complex

$$\mathrm{N} = \frac{[\mathrm{X}]}{[\mathrm{Me\,X}_p]} , \qquad (16)$$

se obţine expresia finală

$$\Delta E_{1/2} = \frac{p^2}{2} \left(\frac{D^*}{D_{\mathrm{X}}} \right)^{1/2} \frac{1}{\mathrm{N}} \frac{RT}{nF} . \qquad (17)$$

Din această ecuaţie poate fi determinat excesul necesar de reactiv ce formează complexul; astfel, de exemplu, pentru exactitatea determi-

Scanned with OKEN Scanner

nării lui $E_{1/2\,complex}$ la $\pm$ 2 mV, dacă $p = 4$ şi $n = 1$, atunci N = 50. Din ecuaţie reiese, că excesul necesar este cu atît mai mic, cu cît numărul de coordinaţie p (legături în complex) este mai mic şi consumul de electroni n este mai mare; astfel, de exemplu, pentru $p = 2$ şi $n = 2$ şi pentru $\Delta E_{1/2} \pm 2$mV este îndeajuns ca N = 12,5.

Exemplele unor constante de formare a complecşilor şi numerele de coordinaţie, date de J. Koryta [7] sînt indicate în tabela 1 care este completată cu unele exemple mai noi.

Tabela 1

Determinarea constantelor de formare a unor complecşi din deplasarea potenţialelor jumătăţii de treaptă

Cationul	Reactivul ce formează complexul	Domeniul concentraţiei	Numărul de coordinaţie	Log K	Forţa ionică	Citaţia
Cd^{2+}	etilen-diamină	0,1—2	3	12,2	0,1	[8]
	propilen-diamină	0,1—2	3	12,3	0,1	[8]
	dietilen-triamină	0,05—1	2	14,1	0,1	[8]
	triamino-trietilenamină	0,03—1	1	13,9	0,1	[8]
	piridină	1—2	4	2,5	0,1	[8]
	piridină	0,4—1	2	2,1	0.1	[8]
	α, α′-dipiridil*)	0,01—0,04	3	10,5	0,1	[8]
	o-fenantrolină*)	0,005—0,02	3	15,2	0,1	[8]
	$P_2O_7^{4-}$	2	2	4,2	—	[9]
Cu	etilen-diamină	0,02—1	2	19,7	—	[10]
	propilen-diamină	0,02—1	2	20,2	—	[10]
	dietilen-triamină	0,02—1	2	20,9	—	[10]
	anionul glicolului	0,01—0,08	2	15,3	1,0	[11]
				15,1	0,1	[11]
		0,08	3	16,3	1,0	[11]
	anionul alaninei		2	15,0	0,1	[11]
	anionul acidului glutamic		2	15,5	0,1	[12]
	anionul fenilalaninei		2	14,8	0,1	[12]
	anionul serinei		2	14,8	0,1	[12]
	anionul argininei	—	2	13,9	0,1	[12]
	anionul lisinei	—	2	13,8	0,1	[12]
	trietilen-triamină	0,02—0,09	1	20,7	0,1	[13]
	tetraetilen-pentamină	0,005—0,02	1	24,2	0,1	[13]
	pentametilen-hexamină	0,005—0,02	1	25,1	0,1	[13]
	oxalat	—	2	10,3	3,0	[14]
	$HP_2O_7^{3-}$	$>2.10^{-4}$	2	10,0	0,15	[15]
		$<2.10^{-4}$	1	6,4	0,15	[15]
In^{3+}	Cl^-	1—4	2	1,7	—	[16]
		8—11,6	4	4,0	—	[16]
	anionul acidului amigdalic	0,01—0,25	3	9,3	0,5	[17]
	glicolat	0,003—0,45	3	9,5	0,5	[17]
	fenil-acetat	0,003—0,05	3	10,2	0,5	[17]
	acetat	0,003—0,1	3	10,6	0,5	[17]
Pb^{2+}	OH^-	0,1	3	13,95	0	[5]
Tl^+	$P_2O_7^{4-}$	$<0,2$	1	1,7	1,5	[18]
Sn^{2+}	F^-	0,005—0,75	3	9,9	0,8	[19]
		0,1—2,5	3	11,0	2,5	[19]

*) 28,5% vol. etanol

FORMAREA TREPTATĂ A COMPLECŞILOR CARE SE REDUC PRIN FORMARE DE AMALGAME

Pînă în anul 1951 nu a fost posibilă soluţionarea cazurilor cînd, prin adăugarea reactivului ce formează complecşi, s-a ajuns la formarea treptată a complecşilor. Metoda polarografică potrivită pentru complecşi reversibili a fost propusă de D. D. De Ford şi D. N. Hume [20].

Dacă numărul de coordinaţie este legat treptat în complex, atunci, după J. Bjerrum [21], relaţia pentru constanta consecutivă a formării complexului, k_j este

$$k_j = \frac{[MeX_j^{n+}]}{[MeX_{j-1}^{n+}][X]}, \tag{18}$$

în care, pentru simplificare, nu s-a menţionat sarcina reactivului.

Dacă un complex conţine un număr de coordinaţie j, constanta formării complexului este definită de relaţia

$$K_j = k_1 \cdot k_2 \ldots k_j = \frac{[MeX_j^{n+}]}{[Me^{n+}]\,[X]^j}. \tag{19}$$

Şi în acest caz trebuie să se lucreze cu exces de reactiv, pentru ca concentraţia lui la electrod să fie egală cu concentraţia totală din soluţie, adică $[X]_0 = [X]$.

Pentru concentraţia ionilor de metal liberi, de la suprafaţa electrodului se poate scrie

$$[Me^{n+}]_0 = \frac{\sum_{j=0}^{m} [MeX_j^{n+}]_0}{\sum_{j=0}^{m} K_j [X]^j}. \tag{20}$$

Introducînd în ecuaţia (4) valoarea lui $[Me^{n+}]_0$ din ecuaţia (20), se obţine

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Me]_0 \sum_{j=0}^{m} K_j [X]^j}{\sum_{j=0}^{m} [MeX_j^{n+}]_0}. \tag{21}$$

Dacă se consideră toţi coeficienţii de difuziune ai complecşilor egali între ei, atunci relaţia pentru curent este

$$i = \sum_j i_j = X \sum_j \left([MeX_j^{n+}] - [MeX_j^{n+}]_0\right) = \varkappa \left(i_d - \varkappa \sum_j [MeX_j^{n+}]_0\right), \tag{22}$$

Scanned with OKEN Scanner

unde $\varkappa$ este constanta curentului de difuziune. Pentru formarea amalgamului se poate scrie relația (v. ecuația (8))

$$i = \varkappa' [\mathrm{Me}]_0. \tag{23}$$

Introducînd aceste condiții de difuziune în ecuația (21) rezultă

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i} \frac{\varkappa^*}{\varkappa'} - \frac{RT}{nF} \ln \sum_j K_j [\mathrm{X}]^j . \tag{24}$$

Dacă $i = \frac{i_d}{2}$, atunci pentru deplasarea potențialului jumătății de treaptă în urma formării complexului ($\Delta E_{1/2} = E_{1/2\ \text{complex}} - E_{1/2\ \text{liber}}$) se obține relația

$$\Delta E_{1/2} = - \frac{RT}{nF} \ln \sum_j K_j [\mathrm{X}]^j . \tag{25}$$

Sau dacă

$$f_0 [\mathrm{X}] = \sum_j K_j [\mathrm{X}]^j = e^{-\frac{nF}{RT} \Delta E_{1/2}}. \tag{26}$$

Dacă constantele complecșilor sînt foarte diferite între ele, atunci dependența lui $\Delta E_{1/2}$ față de $\log [\mathrm{X}]$ ar fi compusă din șiruri de drepte frînte, segmentate, care ar da numărul complecșilor. Din coeficienții unghiulari s-ar putea calcula numărul de coordinație; pentru o anumită concentrație [X] s-ar putea neglija ceilalți membri și astfel s-ar putea determina constanta de formare a fiecărui complex în parte. În realitate, aceste constante sînt foarte apropiate și dependența $\Delta E_{1/2}$ față de $\log [\mathrm{X}]$ este dată de o curbă continuă, nefragmentată. De aceea, la determinarea constantei de formare a complecșilor se procedează în modul următor.

Funcția $f_0 [\mathrm{X}]$ este suma

$$f_0 [\mathrm{X}] = K_0 + K_1 [\mathrm{X}] + K_2 [\mathrm{X}]^2 + \ldots . \tag{27}$$

Dacă se reprezintă grafic $f_0 [\mathrm{X}]$ față de [X], atunci segmentul pe axa ordonatelor pentru $[\mathrm{X}] = 0$ dă valoarea K_0 ($K_0 = 1$, deoarece $\Delta E_{1/2} = 0$). Se poate introduce funcția

$$f_1 [\mathrm{X}] = \frac{f_0 [\mathrm{X}] - K_0}{[\mathrm{X}]}, \tag{28}$$

a cărei dependență față de reactivul ce formează complexul pentru $[\mathrm{X}] = 0$ dă valoarea K_1. La fel se poate introduce funcția

$$f_2 [\mathrm{X}] = \frac{f_1 [\mathrm{X}] - K_1}{[\mathrm{X}]} \quad \text{pînă la} \quad f_j [\mathrm{X}] = \frac{f_{j-1} [\mathrm{X}] - K_{j-1}}{[\mathrm{X}]} . \tag{29}$$

Scanned with OKEN Scanner

În modul acesta se pot determina treptat constantele de formare a complecşilor superiori. Din ecuaţiile menţionate reiese, că dependenţa funcţiei f_j faţă de [X] pentru ultimul complex este o dreaptă paralelă cu axa concentraţiei, în timp ce pentru complexul penultim această dependenţă este o dreapă (figura 4); pentru toţi complecşii precedenţi această dependenţă trebuie să prezinte curburi (figura 3). Deci, după mersul funcţiei $f_j[X]$ se poate determina, de asemenea, numărul complecşilor.

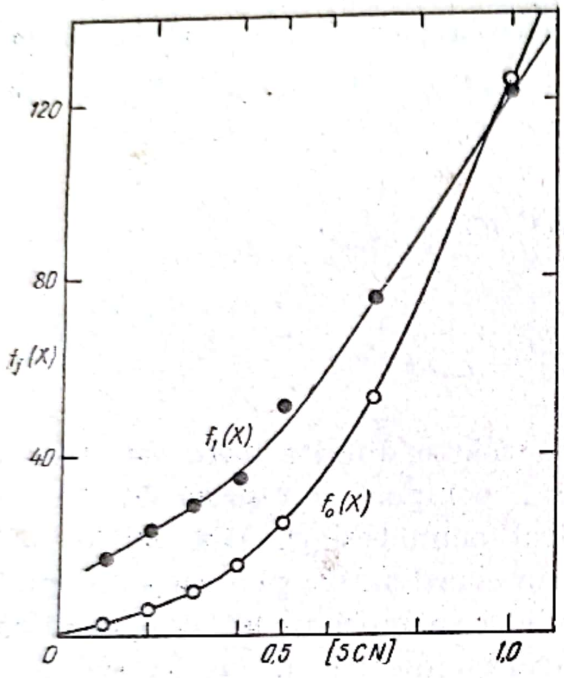


Fig. 3. — Valorile $f_0(X)$ şi $f_1(X)$ pentru Cd^{2+} în sulfocianuri.

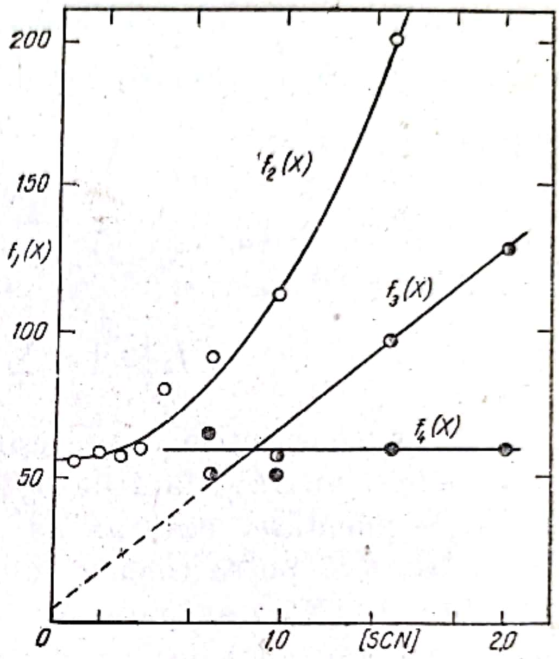


Fig. 4. — Valorile $f_2(X)$, $f_3(X)$ şi $f_4(X)$ în sulfocianuri.

Ca exemplu, se indică formarea treptată a complecşilor cu sulfocianură. S-a găsit [22], că în sulfocianura de concentraţie 2 m, în soluţie există: Cd^{2+}, $[Cd(SCN)]^{+}$, $Cd(SCN)_2$, $[Cd(SCN)_3]^{-}$ şi $[Cd(SCN)_4]^{2-}$ ale căror constante de formare a complexului sînt: $K_0 = 1$; $K_1 = 11$; $K_2 = 56$; $K_3 = 6$; $K_4 = 60$, pentru forţa ionică $\mu = 2$. Funcţiile $f_j[X]$ corespunzătoare, sînt indicate în figurile 3 şi 4, iar reprezentarea procentuală a complecşilor de cadmiu în parte în figura 5.

La studiul influenţei reactivului de formare a complexului, după dependenţa lui $E_{1/2}$ faţă de logaritmul concentraţiei reactivului formator de complex, se poate şti dacă s-a format un complex puternic, descris în prima parte, sau dacă are loc o formare treptată de complex.

Atîta vreme cît această dependenţă este reprezentată printr-o dreaptă, este vorba de primul caz; dacă această dependenţă este dată de o dreaptă crescîndă, este vorba de formarea treptată a complecşilor.

Scanned with OKEN Scanner

În tabela 2 sînt menționate exemplele determinării constantelor consecutive de formare a complecșilor, după referatul lui J. Koryta [7].

Tabela 2

Constantele formării consecutive a complecșilor, determinate polarografic

Cationul	Reactivul ce formează complexul	$\log k_1$	$\log k_2$	$\log k_3$	$\log k_4$	Forța ionică	Citația
Cd^{2+}	CNS^-	1,0	0,7	−1,0	1,0	2	[22]
	Cl^-	1,5	0,5	0,4	—	—	[23]
	Br^-	1,8	0,7	0,3	1,0	—	[23]
Zn^{2+}	N_2H_4	3,4	0,3	0,1	0,1	1,0	[24]
	Piridina	1,4	−0,3	0,5	0,3	0,1	[25]

DETERMINAREA COEFICIENTULUI DE DIFUZIUNE MEDIU

La deducerea ecuațiilor curbelor polarografice pentru reducerea ionilor din complex, nu au fost analizate pînă acum cazurile, cînd coefi-

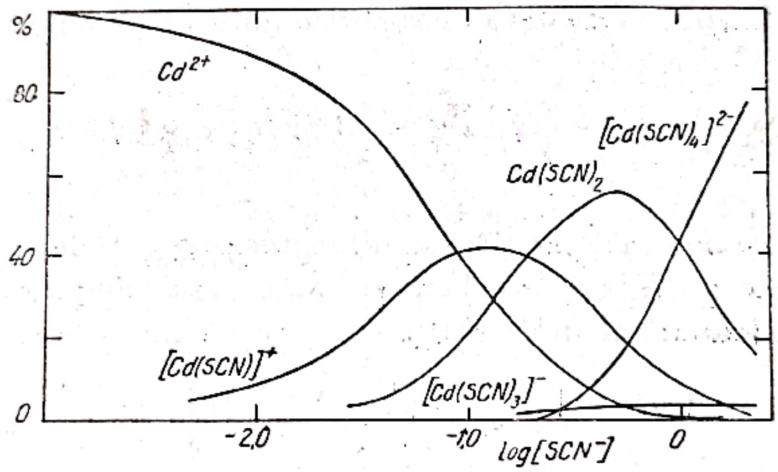


Fig. 5.— Reprezentarea procentuală a complecșilor cadmiului în parte în dependență față de logaritmul concentrației sulfocianurii.

cienții de difuziune ai ionului liber și ai complexului ar prezenta deosebiri. Să se considere reacția

$$Me + X \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} MeX, \qquad (30)$$

în care

Me — ionul de metal liber;
X — reactivul ce formează complexul;
MeX — ionul complex;
k_1 — constanta vitezei de formare a complexului;

k_2 — constanta vitezei de disociere a complexului.

Raportul $\frac{k_1}{k_2}$ dă constanta de echilibru K a formării complexului.

Deoarece este vorba de un echilibru dinamic, în micul interval de timp τ, ionul metal se găseşte pentru o anumită parte a acestui interval τ_{Me} ca ion liber şi în partea rămasă τ_{MeX} sub formă de complex

$$\tau = \tau_{Me} + \tau_{MeX}.$$

Partea intervalului de timp τ_{Me}, cînd ionul se găseşte liber, depinde de expresia $\tau_{Me} \sim \frac{1}{k_1[X]}$; tot aşa $\tau_{MeX} \sim \frac{1}{k_2}$. Raportul de reciprocitate a acestor intervale de timp este

$$\frac{\tau_{MeX}}{\tau_{Me}} = \frac{k_1}{k_2}[X] = K[X]. \qquad (31)$$

Dacă se notează coeficientul de difuziune a ionului liber cu D_{Me}, iar al complexului cu D_{MeX}, atunci deplasarea medie în sensul unei axe de coordonate în timpul τ este dată de raportul lui Einstein şi Smolu-chovský

$$\Delta = \Delta_{Me} + \Delta_{MeX} = \frac{1}{2}\sqrt{2D\tau} = \frac{1}{2}\left(\sqrt{2D_{Me}\tau_{Me}} + \sqrt{2D_{MeX}\tau_{MeX}}\right), \qquad (32)$$

unde

D este coeficientul mediu de difuziune; Δ_{Me} — deplasarea ionului în stadiul liber şi Δ_{MeX} — deplasarea ionului în complex. Introducînd pentru τ_{MeX} valoarea lui din ecuaţia (31), se obţine

$$\sqrt{D} = \left(\sqrt{D_{Me}} + \sqrt{D_{MeX}K[X]}\right)\sqrt{\frac{\tau_{Me}}{\tau}}. \qquad (33)$$

Deoarece $\tau = \tau_{Me} + \tau_{MeX}$, dacă se adună şi la membrul I şi la membrul II ai ecuaţiei (31) raportul $\frac{\tau_{Me}}{\tau_{Me}}$ se ajunge la expresia

$$\frac{\tau_{MeX} + \tau_{Me}}{\tau_{Me}} = K[X] + 1, \qquad (34)$$

care după introducerea în ecuaţia (33), dă expresia finală pentru coeficientul de difuziune mediu

$$\sqrt{D} = \frac{\sqrt{D_{Me}} + \sqrt{D_{MeX}K[X]}}{\sqrt{1 + K[X]}}. \qquad (35)$$

Valoarea coeficientului de difuziune astfel obţinută, care depinde de constanta de formare a complexului, se introduce apoi în ecuaţia lui Ilkovič.

Scanned with OKEN Scanner

V. Kačena și L. Matoušek [26] au găsit o concordanță bună între rezultatele experimentale și cele teoretice pentru complecșii de Cd^{2+} cu proteinele, propunînd și ei deducerea dată. Cazul ales de aceștia poate fi influențat de adsorbția proteinei pe suprafața electrodului de mercur picător. Valabilitatea acestei formule a fost confirmată și de Z. Zábranský [27] la complecșii Tl^{+} cu acidul etilen-diamintetraacetic (Complexon II).

REDUCEREA COMPLEXULUI DE LA O VALENȚĂ SUPERIOARĂ LA O VALENȚĂ MAI INFERIOARĂ

Să se considere reacția electrodică reversibilă a complexului în exces de reactiv ce formează complexul, unde se ajunge numai la schimbarea valenței după schema

$$Me^{n+}X_p + (n-m)\,e \rightleftarrows Me^{m+}X_q + (p-q)\,X, \tag{36}$$

de exemplu

$$[Fe^{III}(C_2O_4)_3]^{3-} + e \rightleftarrows [Fe^{II}(C_2O_4)_2]^{2-} + C_2O_4^{2-}. \tag{37}$$

Aceasta înseamnă că ionul de o valență superioară cu numărul de coordinație p (pentru simplificare este scris fără sarcină) cu constanta de formare a complexului, K_{ox}, trece într-un ion de o valență mai inferioară, cu numărul de coordinație q și cu constanta de formare a complexului K_r. Constantele de formare a acestor două forme de complecși sînt date de expresiile

$$K_{ox} = \frac{[Me^{n+}X_p]_0}{[Me^{n+}]_0\,[X]^p}; \quad K_r = \frac{[Me^{m+}X_q]_0}{[Me^{m+}]_0[X]^q}, \tag{38}$$

pentru care este din nou valabil raportul: $[X]_0 = [X]$, reactivul ce formează complexul fiind în exces.

Potențialul sistemului redox al ionilor liberi este dat de ecuația lui Peters

$$E = E_0 - \frac{RT}{(n-m)F} \ln \frac{[Me^{m+}]_0}{[Me^{n+}]_0}. \tag{39}$$

Dacă pentru concentrația ionilor liberi se introduce valoarea din constantele de formare de complecși, rezultă

$$E = E_0 - \frac{RT}{(n-m)F} \ln \frac{[Me^{m+}X_q]_0}{[Me^{n+}X_p]_0} - \frac{RT}{(n-m)F} \ln \frac{K_{ox}}{K_r} - (p-q)\frac{RT}{(n-m)F} \ln [X]. \tag{40}$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă ambele forme ale complecşilor sînt prezente în soluţie, se aplică condiţiile de difuziune (v. capitolul VIII, ecuaţiile (22), (23), (25), (26))

$$i = i_d - \varkappa_{ox}[Me^{n+}X_p]_0, \tag{41}$$

$$i = \varkappa_r [Me^{m+}X_q]_0 + I_d. \tag{42}$$

Prin introducerea lor în ecuaţiile precedente se obţine relaţia

$$E = E_0 - \frac{RT}{(n-m)F} \ln \frac{i - I_d}{i_d - i} \sqrt{\frac{D_{ox}}{D_r}} - \frac{RT}{(n-m)F} \ln \frac{K_{ox}}{K_r} - (p-q)\frac{RT}{(n-m)F} \ln [X]. \tag{43}$$

Această ecuaţie reprezintă curba anod-catodică a complexului, din care se poate deduce pentru $[Me^{m+}\ X_q] = 0$ (adică $I_d = 0$) ecuaţia pentru reducerea catodică; dacă forma oxidată a complexului nu este prezentă $[Me^{n+}\ X_p] = 0$ (adică $i_d = 0$) se obţine ecuaţia pentru oxidarea anodică.

Pentru potenţialul jumătăţii de treaptă a complexului $E_{1/2\ \text{complex}}$ adică pentru $i = \frac{i_d + I_d}{2}$ expresia este

$$E_{1/2\ \text{complex}} = E_0 + \frac{RT}{2(n-m)F} \ln \frac{D_r}{D_{ox}} - \frac{RT}{(n-m)F} \ln \frac{K_{ox}}{K_r} - (p-q)\frac{RT}{(n-m)F} \ln [X]. \tag{44}$$

După cum reiese din această ecuaţie, din deplasarea potenţialului jumătăţii de treaptă se poate calcula numai raportul constantelor de formare ale complecşilor formelor oxidată şi redusă şi diferenţa dintre numerele de coordinaţie a ambilor complecşi. Dacă numărul de coordinaţie a ambilor complecşi este acelaşi, potenţialul jumătăţii de treaptă nu depinde de concentraţia reactivului ce formează complexul. Deoarece, de obicei $K_{ox} \gg K_r$, adică complexul formei oxidate este mai slab, $E_{1/2}$ al complexului, cînd $[X] = 1$, este mai negativ decît E_0 (egal practic cu $E_{1/2\ \text{liber}}$). Dacă $K_{ox} = K_r$, atunci pentru $[X] < 1$, $E_{1/2}$ al complexului este mai pozitiv decît $E_{1/2\ \text{liber}}$; pentru $[X] = 1$ ambele potenţiale ale jumătăţilor de treaptă sînt egale şi pentru $[X] > 1$, $E_{1/2}$ al complexului este mai negativ decît $E_{1/2\ \text{liber}}$.

Ca exemplu, se dau complecşii fierului cu oxalaţii, studiaţi de M. v. Stackelberg şi H. v. Freyhold [3] şi J. J. Lingane [4] (figurile 6,7).

J. J. Lingane [4] a arătat, că aceşti complecşi dau o treaptă reversibilă anod-catodică cu coeficientul unghiular de 0,063 V, în concordanţă cu valoarea teoretică 0,059 V. În domeniul concentraţiilor oxalatului de 1 pînă la 0,15 m, $E_{1/2}$ nu depinde de concentraţia oxalatului, adică

Scanned with OKEN Scanner

$p = q$. Concentrații mai mici de oxalat arată dependența potențialului jumătății de treaptă față de logaritmul concentrației oxalatului $q = p - 1$ (figura 7).

Se știe că complexul feric are trei molecule de oxalați legate coordinativ; rezultatele polarografice arată, că la concentrații de oxalat mai

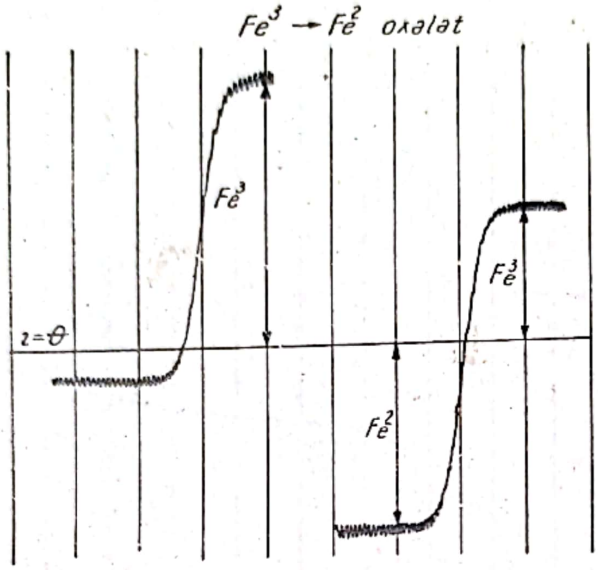


Fig. 6. — Treapta redox $Fe^{II} - Fe^{III}$ în oxalat cu pH = 7.

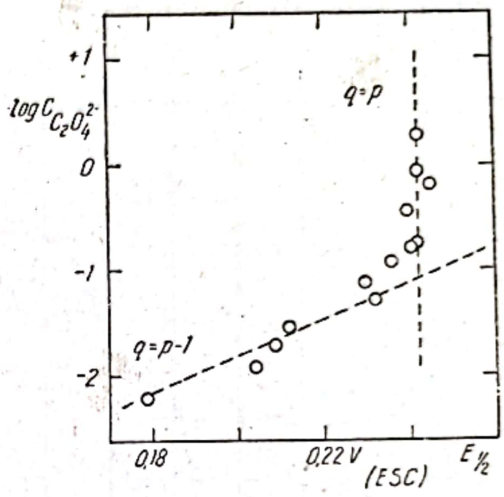


Fig. 7. — Dependența $E_{1/2}$ a treptei fierului față de logaritmul concentrației oxalatului.

mari de 0,15 m, complexul cu fier conține trei oxalați, iar la concentrații mai mici de 0,15 m, doi oxalați.

În cazul formării treptate a complecșilor, raportul poate fi dedus în mod analog ecuației (25) de la formarea de amalgam

$$\Delta E_{1/2} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{\sum_j K_j [X]^j}{\sum_j K'_j [X]^j}, \qquad (45)$$

în care K_j reprezintă constantele de formare a complexului formei oxidate și K'_j constantele de formare a complexului formei reduse. Din această ecuație se pot deduce și considerațiile precedente pentru complecșii fierului cu oxalatul. După cum se știe, în soluție există complexul fierului trivalent cu trei oxalați, $K_3 [X]^3 \gg K_2 [X]^2$ și $K'_3 [X]^3 \gg K_1 [X]$. Pentru o concentrație mare de oxalat ($> 0{,}1$ m) sînt valabile concomitent și aceleași inegalități pentru forma redusă; astfel, în expresia precedentă se obține raportul $\frac{K_3 [X]^3}{K'_3 [X]^3}$, ceea ce înseamnă că $\Delta E_{1/2}$ nu depinde de concentrația oxalatului.

Cînd concentraţia oxalatului este mai mică de 0,1 m, domină complexul fierului bivalent cu numărul de coordinaţie doi; în acest caz, raportul este dat de expresia $\frac{K_3 [X]^3}{K_2 [X]^2}$. După ecuaţia (45) se obţine relaţia teoretică pentru deplasarea lui $E_{1/2}$ cu logaritmul oxalatului $\frac{\partial \Delta E_{1/2}}{\partial \ln [X]} = -\frac{RT}{F}$, găsită experimental.

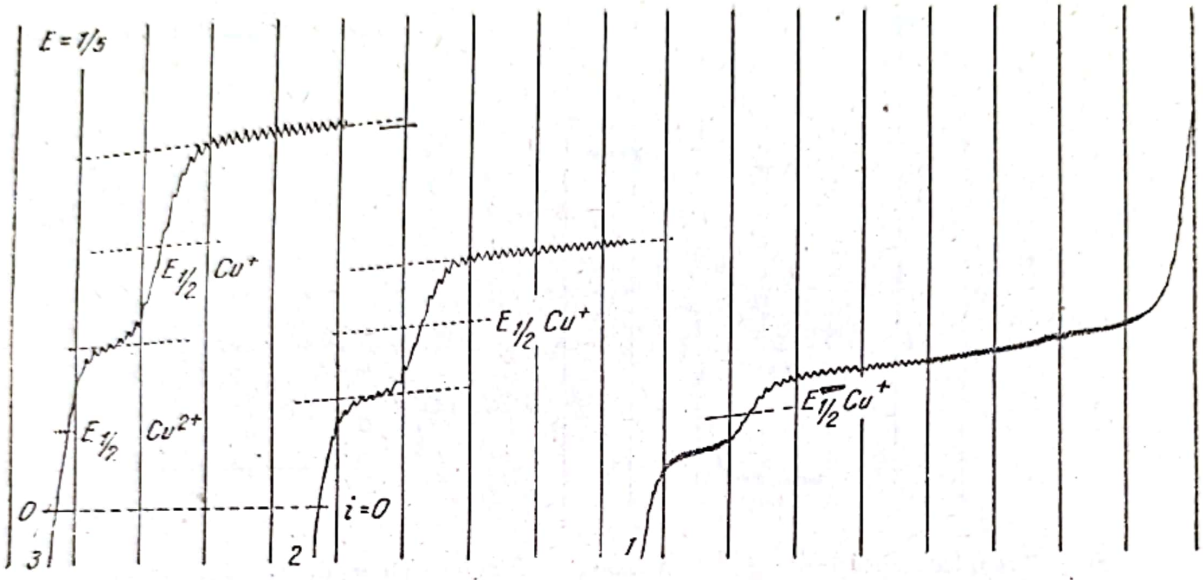


Fig. 8. — Dubla reducere a Cu^{2+} în mediul amoniacal. NH_3 1 N, NH_4Cl 1 N, Na_2SO_3 1 N; concentraţia Cu^{2+}:
1 — $CuSO_4$ 4.10^{-4} N; *2* — $CuSO_4$ 8.10^{-4} N; *3* — $CuSO_4$ $1.2.10^{-3}$ N; sensibilitatea 1/5; acumulatorul 4 V.

Reducerea treptată a complecşilor. În unele cazuri se pot observa două trepte ale complexului. În prima treaptă se ajunge de la reducerea complexului cu valenţă superioară la o valenţă mai inferioară (ecuaţia (43) pentru $I_d = 0$), în a doua treaptă se ajunge de la reducerea formei reduse a complexului la metal (ecuaţia (9)). În acest caz, atît timp cît ambele curbe sînt reversibile, este posibil ca din potenţialul jumătăţii de treaptă a curbei a doua (ecuaţia (11)) să se determine numărul de coordinaţie şi constanta de formare a complexului formei reduse, iar din deplasarea potenţialului jumătăţii de treaptă a primei curbe (ecuaţia (44)), care dă raportul constantelor de formare a ambelor tipuri de complex şi diferenţa dintre numerele de coordinaţie, să se determine numărul de coordinaţie şi constanta de formare a complexului formei oxidate. Ca exemplu, se dă cazul studiat de M. v. Stackelberg şi H. v. Freyhold [3], Cu^{2+} în amoniac, care dă 2 trepte de reduceri: prima corespunde reducerii complecşilor amoniacali $Cu^{II} \rightarrow Cu^{I}$ şi a doua, reducerii complexului amoniacal Cu^{I} la Cu^{0} (figura 8).

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1. J. HEYROVSKÝ, D. ILKOVIČ Collection, *7*, 198 (1935).
2. D. ILKOVIČ. *Polarografie*, Praga, 1940.
3. M. v. STACKELBERG, H. v. FREYHOLD, Z. Elektrochem, *46*, 120 (1940).
4. J. J. LINGANE, Chem. Review, *29*, 1 (1941).
5. A. A. VLČEK, Chem. Listy, *48*, 1474 (1954); Collection, *20*, 400 (1955).
6. V. M. LATIMER, *Oxidation states of elements and their potentials in aqueous solution*, Prentice Hall, New York, 1952.

6 a. J. KORYTA, Comunicare particulară.

7. J. KORYTA, Chem. Technik, *8*, 464 (1955).
8. B. E. DOUGLAS, H. A. LAITINEN, J. BAILAR, J. Am. Chem. Soc., *72*, 2484 (1950).
9. P. SOUCHAY, J. FAUCHERRE, Bull. Soc. Chim. France, *14*, 529 (1947).
10. H. A. LAITINEN, E. J. ONSTOTT, J. C. BAILAR JR., S. SWANN, J. Am. Chem. Soc., *71*, 1550 (1949).
11. R. M. KEEFER, J. Am. Chem. Soc., *68*, 2329 (1946).
12. N. C. LI, E. DOODY, J. Am. Chem. Soc., *74*, 4184 (1952).
13. H. B. JONASSEN, J. A. BERTRAND, F. R. GROVES JR., R. STEARNS, J. Am. Chem. Soc., *79*, 4279 (1957).
14. L. MEITES, J. Am. Chem. Soc., *72*, 184 (1950).
15. H. A. LAITINEN, E. J. ONSTOTT, J. Am. Chem. Soc., *72*, 4229 (1950).
16. J. A. SCHUFLE, M. F. STUBBS, R. E. WITTMAN, J. Am. Chem. Soc., *73*, 1013 (1951).
17. D. COZZI, G. RASPI, Ricerca Sci., *27*, 2392 (1957).
18. G. SENISE, P. DELAHAY, J. Am. Chem. Soc., *74*, 6128 (1952).
19. W. B. SCHAAP, J. A. DAVIS, W. H. NEBERGALL, J. Am. Chem. Soc., *76*, 5226 (1954).
20. D. D. DE FORD, D. N. HUME, J. Am. Chem. Soc., *73*, 5321 (1951).
21. J. BJERRUM, Chem. Reviews, *46*, 381 (1950).
22. D. N. HUME, D. D. DE FORD, G. C. CAVE, J. Am. Chem. Soc., *73*, 5323 (1951).
23. L. ERIKSSON, Acta Chem. Scand., *75*, 1146 (1953).
24. R. L. REBERTUS, H. A. LAITINEN, J. C. BAILAR JR., J. Am. Chem. Soc., *75*, 3051 (1953).
25. C. J. NYMAN, J. Am. Chem. Soc., *75*, 3575 (1953).
26. V. KAČENA, L. MATOUSEK, Chem. Listy, *46*, 525 (1952).
27. Z. ZÁBRANSKÝ, Comunicare particulară.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL X

REDUCEREA REVERSIBILĂ A SUBSTANȚELOR ORGANICE

La o deplasare a treptelor polarografice asemănătoare cu cea descrisă la complecși, se ajunge variind concentrația ionilor de hidrogen, la reacții electrodice la care iau parte și ioni de hidrogen; aceasta are loc în majoritatea cazurilor la reducerea reversibilă a substanțelor organice, de exemplu la chinonă. Se va arăta cazul cel mai simplu și cel mai comun. Forma oxidată a sistemului dat este molecula care nu are funcție acidă, nici bazică, deci concentrația ei nu depinde de pH și se reduce cu doi electroni. Forma redusă formată este anionul R^{2-} a acidului. Se va considera apoi concentrația acestei forme reduse în soluție ca fiind egală cu zero.

La reacția electrodică propriu-zisă a formei oxidate Ox

$$Ox + 2e \rightleftarrows R^{2-}$$

se adaugă încă reacția anionului R^{2-} cu ionii de hidrogen. Anionul bivalent a formei reduse, R^{2-}, formează pe de o parte anionul acid HR^- și pe de altă parte acidul nedisociat, H_2R.

Relația pentru echilibrul de disociere corespunzător este

$$H_2R \rightleftarrows HR^- + H^+ \qquad K_1' = \frac{[HR^-]_0\,[H^+]}{[H_2R]_0} \tag{1}$$

$$HR^- \rightleftarrows R^{2-} + H^+ \qquad K_2' = \frac{[R^{2-}]_0\,[H^+]}{[HR^-]_0} \tag{2}$$

Prin semnul prim s-au notat constantele de disociere ale formei reduse.

În aceste ecuații indexul 0 arată că este vorba despre concentrația de la suprafața electrodului. Deoarece concentrația ionilor este menținută constantă prin adăugarea de soluție tampon sau de acizi minerali puternici, rezultă egalitatea

$$[H^+]_0 = [H^+]$$

Scanned with OKEN Scanner

Potențialul electrodului este determinat de ecuația lui Peters

$$E = E_{0R^{2-}/Ox} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[R^{2-}]_0}{[Ox]_0}. \tag{3}$$

Concentrația lui R^{2-} este în funcție de ionii de hidrogen. Concentrația analitică totală a formei reduse de la suprafața electrodului $[C_R]_0$ este dată de relația

$$[C_R]_0 = [H_2R]_0 + [HR^-]_0 + [R^{2-}]_0, \tag{4}$$

în care pentru $[H_2R]_0$ și $[HR^-]_0$ se introduc valorile din echilibrele de disociere (ecuațiile (1) și (2))

$$[HR^-]_0 = \frac{[H^+]\,[R^{2-}]_0}{K_2'}, \tag{5}$$

$$[H_2R] = \frac{[H^+]^2\,[R^{2-}]_0}{K_1'\,K_2'}. \tag{6}$$

Prin introducerea acestor valori în ecuația precedentă rezultă

$$[C_R]_0 = [R^{2-}]_0 \frac{[H^+]^2 + K_1'\,[H^+] + K_1'\,K_2'}{K_1'\,K_2'}. \tag{7}$$

Această expresie se introduce în ecuația pentru potențial și se obține

$$E = E_{0R^{2-}/Ox} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[C_r]_0}{[C_{ox}]_0} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H^+]^2 + K_1'\,[H^+] + K_1'\,K_2'}{K_1'\,K_2'}, \tag{8}$$

unde concentrația formei oxidate, Ox, este aceeași cu concentrația analitică C_{ox}.

Curentul este proporțional cu cantitatea substanței oxidate, care satisface condiția de difuziune

$$i = \varkappa([C_{ox}] - [C_{ox}]_0). \tag{9}$$

Curentul este dat în același timp de cantitatea particulelor produsului de reacție care difuzează înapoi

$$i = \varkappa\,[C_r]_0. \tag{10}$$

În aceste ecuații, pentru simplificare, coeficientul de difuziune a formei oxidate este considerat egal cu coeficientul formei reduse.

Prin introducerea condițiilor de difuziune în ecuația pentru potențial (ecuația (8)), se obține

$$E = E_{0R^{2-}/Ox} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{i}{i_d - i} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H^+]^2 + K_1'\,[H^+] + K_1'\,K_2'}{K_1'\,K_2'}. \tag{11}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru $i = \frac{i_d}{2}$, adică pentru potențialul jumătății de treaptă, relația devine

$$E_{1/2} = E_0^* + \frac{RT}{2F} \ln \left([H^+]^2 + K_1' [H^+] + K_1' K_2' \right) \tag{12}$$

în timp ce

$$E_0^* = E_{0R^{2-}/Ox} - \frac{RT}{2F} \ln K_1' K_2', \tag{12a}$$

unde E_0^* este potențialul normal redox pentru $[H^+] = 1$ (pH = 0). Ecuația (12), care dă dependența potențialului jumătății de treaptă față de concentrația ionilor de hidrogen, este identică cu ecuația cunoscută pentru variația potențialului sistemului redox cu concentrația ionilor de hidrogen măsurată potențiometric (de exemplu pentru potențialul electrodului de chinhidronă).

Ecuația menționată arată de asemenea, că dependența lui $E_{1/2}$ față de pH este dată de curba formată practic din trei segmente liniare (dacă $K_1' \gg K_2'$). Atîta timp cît $[H^+]^2 \gg K_1' [H^+] + K_1' K_2'$ adică în mediu acid, prima parte a curbei poate fi exprimată prin relația (pentru 20°C)

$$E_{1/2} = E_0^* - 0{,}058 \text{ pH}. \tag{13}$$

Pentru a doua parte a curbei, care se găsește în domeniul pH pentru care este valabilă relația

$$[H^+]^2 \ll K_1' [H^+] \gg K_1' K_2',$$

se poate scrie

$$E_{1/2} = E_0^* - 0{,}029 \text{ pH} - 0{,}029 \ pK_1'. \tag{14}$$

În sfîrșit, pentru partea a treia a curbei (pentru valori mari de pH), unde

$$K_1' K_2' \gg K_1' [H^+] + [H^+]^2$$

este valabilă expresia

$$E_{1/2} = E_0^* - 0{,}029 \ (pK_1' + pK_2'). \tag{15}$$

Dependența lui $E_{1/2}$ de pH este reprezentată în figura 1.

Segmentele de pe curbă (punctele de intersecție a părților liniare extrapolate) dau valorile pK ale gradelor de disociere, deoarece dependența lui $E_{1/2}$ față de pH-ul unui interval liniar trebuie să fie pentru intersecție egală cu dependența intervalului al doilea. Pentru prima intersecție, la $\text{pH} = \text{pH}_1$, ecuația (13) trebuie să fie egală cu ecuația (14)

$$E_0^* - 0{,}058 \text{ pH} = E_0^* - 0{,}029 \text{ pH} - 0{,}029 \ pK_1', \tag{16}$$

$$\text{pH}_1 = pK_1'. \tag{17}$$

Scanned with OKEN Scanner

La fel, pentru intersecția a doua, la $pH = pH_2$, ecuația (14) este egală cu ecuația (15)

$$E_0^* - 0{,}029\ pH - 0{,}029\ pK_1' = E_0^* - 0{,}029\ pK_1' - 0{,}029\ pK_2', \quad (18)$$

de unde reiese

$$pH_2 = pK_2. \quad (19)$$

Raporturile menționate, în care s-au luat în considerare reducerea a doi electroni și disocierea formei reduse, se întîlnesc de obicei la seriile

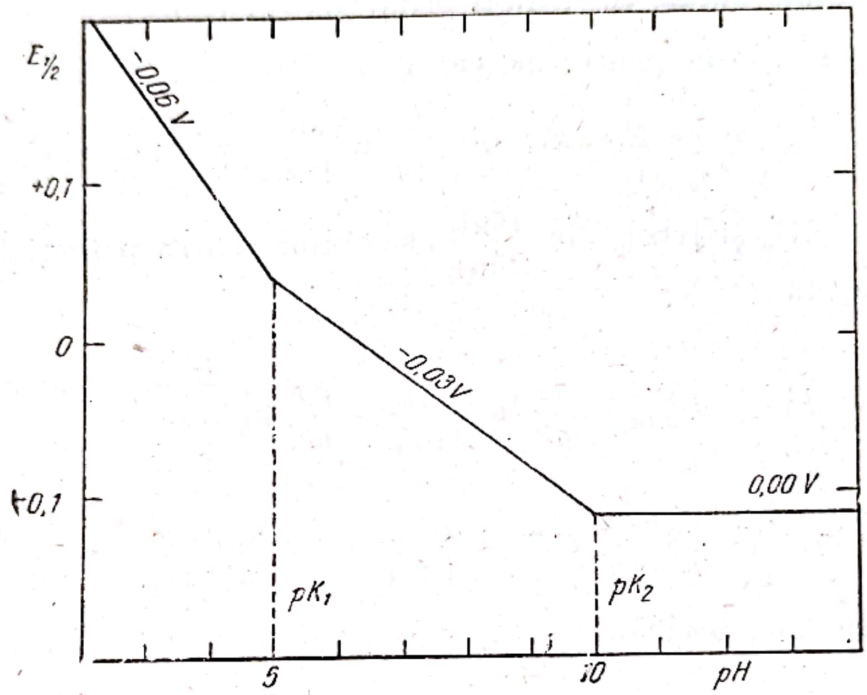


Fig. 1. — Dependența $E_{1/2}$ față de pH.

obișnuitelor sisteme redox reversibile organice (de exemplu la sistemul chinona-hidrochinona, studiat polarografic de către O. H. Müller și J. P. Baumberger [1] sau la alți derivați cu structură chinoidă).

Numai hidrochinona este supusă disocierii, iar valorile constantelor de disociere sînt: $pK_1' = 9{,}76$ și $pK_2' = 11{,}4$.

Un caz simplu și cel mai obișnuit indică de asemenea modul, cum se pot deduce ușor alte rapoarte pentru un număr mai mare de atomi de hidrogen disociabili ai formei reduse sau pentru disocierea atît a formei reduse cît și a formei oxidate.

Dacă, în general, forma oxidată este H_pOx, unde p înseamnă numărul atomilor de hidrogen disociabili, cărora le aparțin constantele de disociere

K_1 pînă la K_p şi forma redusă este H_qR cu constantele de disociere K'_1 pînă la K'_q, iar reacţia electrodică este dată de ecuaţia

$$Ox + ne \rightleftarrows R \tag{20}$$

atunci, pentru concentraţia analitică totală a formei oxidate de la suprafaţa electrodului, este valabilă relaţia (v. ecuaţia (7))

$$[C_{Ox}]_0 = [Ox]_0 \frac{K_1 \ldots K_p + K_1 \ldots K_{p-1}[H^+] + \ldots + K_1[H^+]^{p-1} + [H^+]^p}{K_1 \ldots K_p}. \tag{21}$$

Un raport analog este valabil pentru $[C_R]_0$, unde însă constantele de disociere sînt notate cu semnul prim ($K'_1 \ldots K'_p$).

Dacă în ecuaţia pentru potenţial

$$E = E_{0R/Ox} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R]_0}{[Ox]_0} \tag{22}$$

se înlocuiesc $[R]_0$ şi $[Ox]_0$ din $\frac{[C_R]_0}{[C_{Ox}]_0}$, se obţine pentru potenţialul jumătăţii de treaptă

$$E_{1/2} = E^0_{R/Ox} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C_R]_0}{[C_{Ox}]_0} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\sum_{j=1}^{q} K'_j}{\sum_{j=1}^{p} K_j} - \tag{23}$$

$$- \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_1 \ldots K_p + K_1 \ldots K_{p-1}[H^+] + \ldots + K_1[H^+]^{p-1} + [H^+]^p}{K'_1 \ldots K'_q + K'_1 \ldots K'_{q-1}[H^+] + \ldots + K'_1[H^+]^{q-1} + [H^+]^q}.$$

Dacă în mod asemănător ca în ecuaţia (12a) se notează

$$E^*_0 = E^0_{R/Ox} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\sum_{j=1}^{q} K'_j}{\sum_{j=1}^{p} K_j}, \tag{24}$$

atunci ecuaţia (23) este generalizarea ecuaţiei (12) pentru disocierea atît a formei oxidate, cît şi a formei reduse.

Ca exemplu al unei comportări mai complicate se poate menţiona reducerea bielectronică reversibilă a juglonei (5-hidroxi-naftochinonei) studiată de P. Z u m a n [2], care a arătat că pentru forma oxidată există o constantă de disociere, pe cînd pentru forma redusă există trei constante de disociere.

Ecuaţiile deduse pentru un pH de la electrod egal cu cel din soluţie arată că, atîta vreme cît la reacţia electrodică iau parte ionii de hidrogen (în majoritatea cazurilor substanţelor organice), potenţialul

Scanned with OKEN Scanner

jumătății de treaptă depinde de pH. Atîta timp cît pH-ul nu este menținut constant, de exemplu prin adăugare de soluție tampon, se ajunge la fenomene mai complicate, care vor fi descrise în capitolul XIII.

Pentru analiza polarografică, un pH potrivit și constant este la fel de important ca alegerea potrivită a concentrației reactivului ce formează complexul sau a electrolitului indiferent în analiza polarografică anorganică. Prin alegerea unui pH potrivit se poate ca treapta unificată a doi depolarizanți să se despartă în două trepte sau poate fi deplasată la valori ale potențialelor atît de negative, încît nu deranjează treapta componentului de determinat.

BIBLIOGRAFIE

1. O.H. MÜLLER, J. P. BAUMBERGER, Trans. Electrochem. Soc., *71*, 169 (1937).
2. P. ZUMAN, Chem. Listy, *48*, 524 (1954); Collection, *19*, 1140 (1954).

CAPITOLUL XI

DESCĂRCAREA IONILOR DE MERCUR. FORMAREA DE SĂRURI ŞI COMBINAŢII COMPLEXE CU MERCURUL

11.1. DESCĂRCAREA IONILOR MERCUROŞI ŞI MERCURICI

Sărurile simple de mercur, ca azotatul de mercur în soluţie de acid azotic, dau curbe polarografice, a căror formă nu corespunde ecuaţiei curbei catodice (VIII, 8).

Deosebirea faţă de descărcarea altor cationi constă în faptul că atomii depuşi nu pot cauza polarizarea electrodului şi difuziunea lor în interiorul picăturii nu se poate lua în considerare. Potenţialul în acest caz este dat de ecuaţia lui Nernst

$$E = E_{0Hg^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln [Hg_2^{2+}]_0. \tag{1}$$

Curentul este reglat de difuziunea ionilor mercuroşi spre electrod

$$i = \varkappa \left([Hg_2^{2+}] - [Hg_2^{2+}]_0\right) = i_d - \varkappa [H_{\subset 2}^{2+}]_0. \tag{2}$$

După introducerea în ecuaţia (1) a valorii concentraţiei ionilor mercuroşi de la suprafaţa electrodului, rezultă

$$E = E_{0Hg_2^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{i_d - i}{\varkappa}, \tag{3}$$

şi pentru potenţialul jumătăţii de treaptă

$$E_{1/2} = E_{0Hg_2^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{i_d}{2\varkappa} = E_{0Hg_2^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Hg_2^{2+}]}{2}. \tag{4}$$

Potenţialul jumătăţii de treaptă depinde în acest caz de mărimea curentului de difuziune; prin creşterea concentraţiei ionilor mercuroşi capătă valori mai pozitive.

Scanned with OKEN Scanner

Aceleaşi relaţii sînt valabile şi pentru reducerea ionilor mercurici, deoarece aceştia se transformă la suprafaţa electrodului în ioni mercuroşi, conform ecuaţiei

$$Hg^{2+} + Hg \longrightarrow Hg_2^{2+}.$$

Curba corespunzătoare reducerii catodice a ionilor mercuroşi sau mercurici este arătată în figura 1. Curentul începe să crească de la valoarea zero a forţei electromotoare.

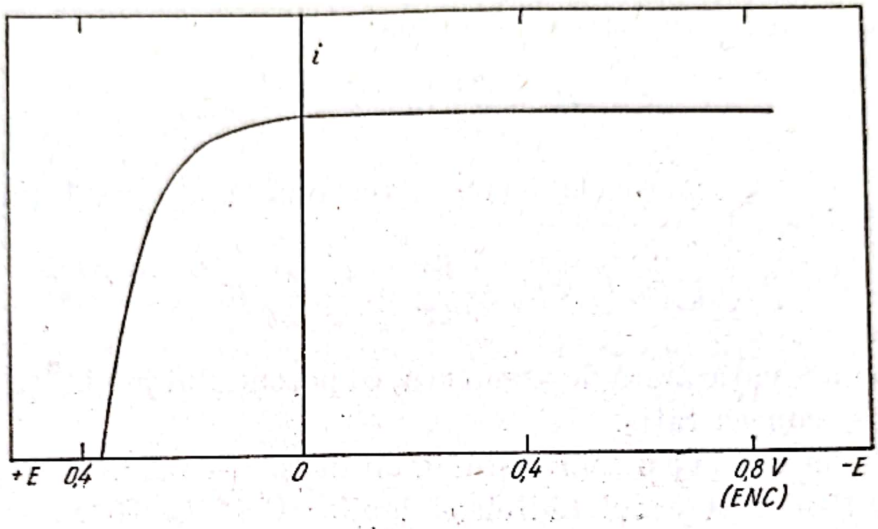


Fig. 1. — Reprezentarea schematică a reducerii ionilor de mercur.

11.2. REDUCEREA COMBINAŢIILOR COMPLEXE DE MERCUR

J. T o m e š [1] a arătat că reducerea cianurii mercurice $Hg(CN)_2$ în soluţie, în care nu sînt ioni liberi de cian, este o reacţie reversibilă la electrodul de mercur picător. Prin urmare, la polarizarea chimică nu se ajunge la metalul în stare de element.

Reacţiile care au loc sînt

$$Hg^{2+} + 2e \rightleftarrows Hg, \tag{5}$$

$$Hg(CN)_2 \rightleftarrows Hg^{2+} + 2CN^-, \tag{6}$$

$$Hg(CN)_2 + 2e \rightleftarrows Hg + 2CN^-. \tag{7}$$

Constanta formării complexului este definită de raportul

$$K = \frac{[Hg(CN)_2]_0}{[Hg^{2+}]_0 [CN^-]_0^2}. \tag{8}$$

Potenţialul este determinat de ecuaţia (1) care, după introducerea valorii pentru ionii mercuroşi Hg_2^{2+} liberi, trece în forma

$$E = E_{0Hg_2^{2+}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{K[CN^-]_0^2}{[Hg(CN)_2]_0}. \tag{9}$$

Condiţiile pentru polarizarea de concentraţie sînt

$$i = \varkappa^* \ ([Hg(CN)_2] - [Hg(CN)_2]_0), \tag{10}$$

$$i = \varkappa'[CN^-]_0 \tag{11}$$

astfel încît ecuaţia (9) trece în forma

$$E = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{i^2}{i_d - i} \frac{\varkappa^*}{\varkappa'^2} K. \tag{12}$$

Din această ecuaţie se poate determina potenţialul jumătăţii de treaptă

$$E_{1/2} = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{i_d}{2} \frac{\varkappa^*}{\varkappa'^2} K. \tag{13}$$

Această ecuaţie arată de asemenea, că potenţialul jumătăţii de treaptă depinde de concentraţie.

J. T o m e š [1] a mai dedus teoretic şi a confirmat experimental influenţa pH-ului în cazul hidrolizei ionilor CN^- la HCN. Deoarece în soluţia acidă ionii CN^- trec în HCN, este necesar ca în loc de $[CN^-]_0$ să se introducă suma $[CN^-]_0 + [HCN]_0 = C^*$. Dacă concentraţia ionilor de hidrogen este menţinută constantă (în mediu de soluţie tampon) atunci constanta de disociere K_d se determină din raportul

$$K_d = \frac{[CN^-]_0 [H^+]}{[HCN]_0}.$$

Introducînd pentru $[HCN]_0$ valoarea stabilită din relaţia $[HCN]_0 = C^* - [CN^-]_0$ se obţine

$$[CN^-]_0 = \frac{K_d C^*}{[H^+] + K_d}. \tag{14}$$

Această valoare se introduce în ecuaţia (8); expresia lui $[Hg^{2+}]_0$ din această relaţie se introduce apoi în ecuaţia (1) pentru potenţial, în care se introduce şi condiţia (10)

$$i = \varkappa' \ C^*, \tag{15}$$

astfel încît, în final, se obţine expresia

$$E = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{i^2}{i_d - i} \frac{\varkappa^*}{\varkappa'^2} K - \frac{RT}{F} \ln \frac{K_d}{[H^+] + K_d}. \tag{16}$$

Scanned with OKEN Scanner

Ecuația (16) exprimă comportarea observată a treptei $Hg(CN)_2$. Astfel, în mediul soluției tampon, dependența $\log \frac{i^2}{i_d - i}$ față de E este o dreaptă, al cărei coeficient unghiular inversat are valoarea de 0,029 V (la 20°C); treapta este asimetrică și potențialul jumătății de treaptă se deplasează cu 0,029 V spre valori mai negative ale potențialului, cînd concentrația în $Hg(CN)_2$ crește de zece ori. Pentru $[H^+] > K_d$ (adică pentru pH < 8, deoarece $K_d = 7{,}2.10^{-10}$), la o concentrație constantă de $Hg(CN)_2$ potențialul jumătății de treaptă se exprimă prin relația

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \text{const} \qquad (17)$$

ceea ce înseamnă, atunci cînd concentrația de $[H^+]$ se mărește de zece ori, că $E_{1/2}$ se deplasează cu 0,058 V spre valori mai pozitive ale potențialului. Pentru $[H^+] < K_d$ (practic pentru pH > 10), $E_{1/2}$ nu depinde de pH; micile deviații în mediul alcalin sînt explicate de J. Tomeš [1] prin formarea, la suprafața electrodului, a unor complecși superiori, de exemplu: $Hg(CN)_4^{2-}$, ceea ce nu s-a luat în considerare în calcul.

11.3. DIZOLVAREA ANODICĂ A MERCURULUI

Dacă electrodul de mercur picător este adus la un potențial pozitiv, mercurul se oxidează fie la ioni mercuroși $[Hg_2^{2+}]$ fie la ioni mercurici $[Hg^{2+}]$.

Pentru potențialul electrodului de mercur picător determinat de concentrația ionilor mercuroși este valabilă ecuația lui Nernst

$$E = E_{0Hg_2^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln [Hg_2^{2+}]_0, \qquad (18)$$

iar pentru potențialul determinat de concentrația ionilor mercurici este valabilă relația

$$E = E_{0Hg^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln [Hg^{2+}]_0. \qquad (19)$$

Raportul $Hg_2^{2+} : Hg^{2+}$ este de 120 : 1, astfel încît, în soluțiile în care nu se ajunge la formarea de complecși (de exemplu în soluțiile de nitrați, perclorați, sulfați) practic, sînt prezenți numai ionii Hg_2^{2+}. Dimpotrivă, în prezența anionilor ce formează complecși (de exemplu în soluții de cianuri) sînt prezenți numai ioni Hg^{2+}, deoarece aceștia prezintă o tendință mare pentru formarea de complecși. Potențialul electrodului de mercur picător este determinat în soluția fără anioni generatori de

Scanned with OKEN Scanner

complecşi, de ecuaţia (18) şi în soluţiile cu anioni generatori de complecşi de ecuaţia (19).

Să considerăm mai întîi, că în soluţie nu sînt prezenţi nici anionii ce formează complecşi şi nici anionii ce formează precipitate cu mercurul, de exemplu soluţiile de perclorat, de nitrat etc. În acest caz, deja la potenţialul în jur de + 0,4 V (*ENC*) se observă creşterea exponenţială a curentului anodic, care corespunde mercurului anodic dizolvat sub formă de ioni mercuroşi. Acest curent este proporţional cu cantitatea de ioni mercuroşi, care sînt îndepărtaţi prin difuziune în interiorul soluţiei. Deci, trebuie să fie valabilă condiţia de difuziune a lui Ilkovič

$$-i = \varkappa \left([Hg_2^{2+}]_0 - [Hg_2^{2+}] \right). \tag{20}$$

Dacă în soluţie nu sînt prezenţi ionii mercuroşi, atunci $[Hg_2^{2+}] = 0$ şi pentru curent este valabilă relaţia

$$-i = \varkappa [Hg_2^{2+}]_0. \tag{21}$$

Prin introducerea acestui raport în ecuaţia (18) se obţine

$$E = E_{0\,Hg_2^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(-i)}{\varkappa},$$

sau

$$-i = \varkappa e^{\frac{(E - E_0)\,2F}{RT}}. \tag{22}$$

Această ecuaţie (v. curba 1 din figura 2) arată, că desfăşurarea curbei este exponenţială. Totuşi, nu se poate atinge curentul anodic de difuziune, deoarece nu se poate ajunge la epuizarea formei reduse, pe care o reprezintă materialul electrodului, adică mercurul.

Deoarece potenţialul normal Hg/Hg_2^{2+} este + 0,517 N (*ENC*) şi curentul anodic se poate observa abia la $[Hg_2^{2}]^{+}{}_0 = 10^{-6}$ V creşterea curentului începe la potenţialul + 0,517 V — 6.0,029 V, adică la + 0,34 V (*ENC*). Domeniul potenţialului electrodului de mercur picător în partea pozitivă a potenţialelor este deci limitat de dizolvarea mercurului la aproximativ + 0,4 V (*ENC*). Acest potenţial pozitiv poate fi atins însă, aşa cum s-a spus, numai în absenţa reactivilor ce formează complecşi şi anionilor (substanţelor), care nu formează complecşi cu mercurul, cum sînt soluţiile de azotaţi, cloraţi, eventual de sulfaţi.

Nu de mult E. K. Wang [2] a arătat că şi în prezenţa sulfaţilor şi azotaţilor se poate ajunge la formarea curentului limită la curenţi anodici mari, ceea ce corespunde formării soluţiei suprasaturate a sării corespunzătoare de mercur la suprafaţa electrodului picător.

Scanned with OKEN Scanner

11.4. FORMAREA SĂRURILOR DE MERCUR INSOLUBILE

Așa după cum a arătat pentru prima dată J. Revenda [3], în prezența anionilor ce formează cu mercurul săruri insolubile (Cl^- ; N_3^- ; I^- ; OH^- ; S^{2-} ; SH^-) treapta apare de partea anodică (curba 2 *a* din fig. 2), care corespunde formării precipitatului cu mercurul. Ionii de mercur,

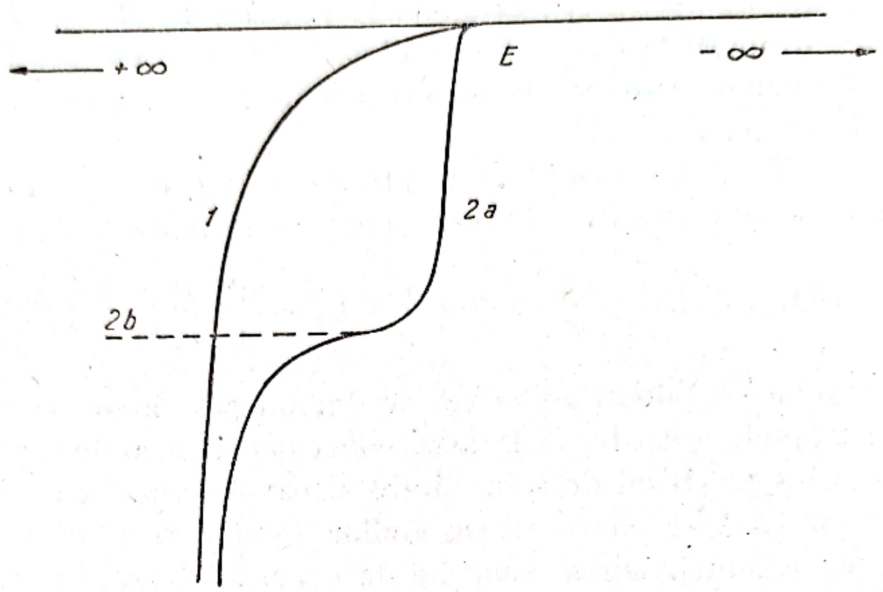


Fig. 2. — Reprezentarea schematică a treptei anodice a clorurilor.

rezultați în timpul polarizării anodice a electrodului de mercur picător, formează cu ionii de clor calomelul insolubil. Prin aceasta echilibrul electrodului se deranjează și spre a fi menținut, este nevoie să se formeze din atomi de mercur o cantitate nouă de ioni de mercur și astfel curentul anodic crește. Ionii de clor, datorită prezenței altui electrolit în exces, ajung la electrodul picător doar prin difuziune. Dacă toți ionii de clor care difuzează spre electrod sînt precipitați de către ionii de mercur formați la electrod, este atins curentul limită.

Concentrația ionilor $[Hg_2^{2+}]_0$ este dată în acest caz de produsul de solubilitate a calomelului $S = [Hg_2^{2+}]_0 [Cl^-]_0^2 = 6.10^{-19}$. Concentrația ionilor de mercur, calculată din produsul de solubilitate, se introduce în ecuația (18) și astfel se obține relația

$$E = E_{0Hg_2^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln S - \frac{RT}{F} \ln [Cl^-]_0 = E_0' - \frac{RT}{F} \ln [Cl^-]_0, \quad (23)$$

care este ecuația pentru potențialul electrodului de calomel. Difuziunea ionilor de clor spre suprafața electrodului se conduce după ecuația lui Ilkovič

$$-i = \varkappa \left([Cl^-] - [Cl^-]_0 \right) = -I_d - \varkappa [Cl^-]_0. \quad (24)$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă valoarea pentru $[Cl^-]_0$ este introdusă în ecuaţia precedentă, se obţine relaţia

$$E = E_0' - \frac{RT}{F} \ln \frac{i - I_d}{\varkappa} . \qquad (25)$$

Această expresie este ecuaţia treptei anodice a ionilor de clor (curba punctată 2 *b* din figura 2). Nu este considerat aici un alt curent anodic, corespunzător formării la electrod a ionilor Hg_2^{2+}, care nu precipită prin formarea de calomel, deoarece transportul ionilor de clor este limitat de viteza de difuziune.

Ecuaţia dedusă are următoarele proprietăţi: pentru $i = I_d$, potenţialul are valori foarte pozitive ($E \to + \infty$); iar pentru $i = 0$ relaţia este

$$(E)_{i=0} = E_0' - \frac{RT}{F} \ln \frac{(-I_d)}{\varkappa} = E_0' - \frac{RT}{F} \ln [Cl^-], \qquad (26)$$

ceea ce înseamnă că potenţialul electrodului nu este la $-\infty$, cum era de obicei la treptele anodice, ci la acea concentraţie a ionilor de mercur, la care este atins produsul de solubilitate al calomelului. Acest potenţial $(E)_{i=0}$ se deplasează cu concentraţia ionilor de clor la fel ca potenţialul electrodului de calomel. După ecuaţiile date, curentul trebuie să înceapă a fi discontinuu la potenţialul $(E)_{i=0}$ (v. figura 2). Pentru $i = \frac{I_d}{2}$, adică pentru potenţialul jumătăţii de treaptă, relaţia valabilă este

$$E_{1/2} = E_0' - \frac{RT}{F} \ln \frac{-I_d}{2\varkappa} = E_0' - \frac{RT}{F} \ln \frac{[Cl^-]}{2} . \qquad (27)$$

Potenţialul jumătăţii de treaptă depinde din nou de concentraţia clorului (în general a anionului), nu depinde însă de viteza de scurgere, timpul de picurare şi înălţimea rezervorului. Valoarea pentru diferenţa $E_{1/2} - (E)_{i=0}$ se obţine din ecuaţia (26) şi ecuaţia (27)

$$E_{1/2} - (E)_{i=0} = 0{,}058 \log 2 \cong + 0{,}018 \text{ V}, \qquad (28)$$

ceea ce înseamnă că $(E)_{i=0}$, adică potenţialul la care începe creşterea discontinuă a curentului, are o valoare cu 18 mV mai negativă decît potenţialul jumătăţii de treaptă.

Comportarea ionilor de clor descrisă, este valabilă pînă la concentraţia 10^{-3} m. La concentraţii mai mari se manifestă influenţa stînjenitoare a adsorbţiei calomelului pe electrodul de mercur picător, aşa cum au arătat I. M. Kolthoff şi C. S. Miller [4], R. Haul şi E. Scholz [5] şi nu de mult, A. A. Vlček [6].

Scanned with OKEN Scanner

Similar clorului se comportă şi alţi anioni: N_3^-; Br^-; I^-; OH^-; S^{2-}; SH^-. De asemenea, un mare număr de compuşi organici, mai ales acei care conţin sulf, formează cu mercurul săruri insolubile. Curba anodică corespunzătoare apare la un potenţial cu atît mai negativ, cu cît este mai mic produsul de solubilitate corespunzător sării greu solubile. J. Revenda [3] a găsit în soluţiile milinormale a anionilor menţionaţi,

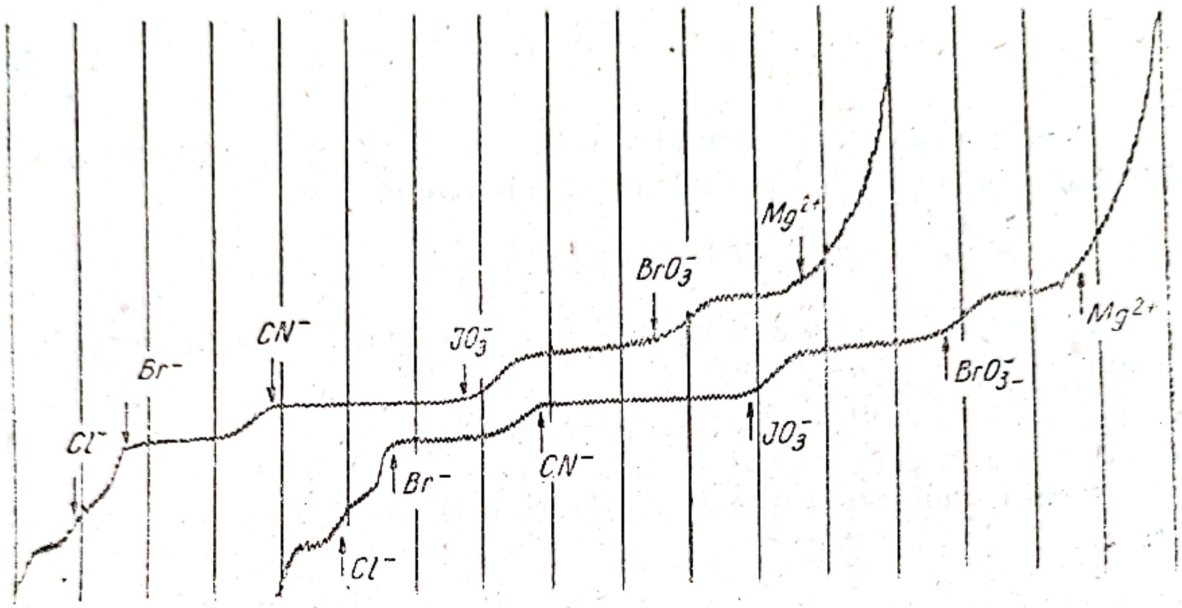


Fig. 3. — Treapta anodică şi catodică a anionilor. Cl^-, Br^-, CN^- în soluţie 10^{-3} N şi JO_3^-, BrO_3 $3{,}3\ 10^{-4}$ N, în $MgSO_4$ 0,5 N, faţă de electrodul de sulfat mercuros. Sensibilitatea 1/200; acumulatorul 4 V.

următoarele valori pentru $(E)_{i=0}$ (potenţialul la care începe creşterea discontinuă a curentului)

Cl^-	Br^-	OH^-	I^-	S^{2-}	
+ 0,17	+ 0,04	0,0	— 0,11	— 0,70	V (*ENC*).

Dacă în soluţie se găsesc anioni, a căror produse de solubilitate sînt mult deosebite, se obţin curbe cu cîteva trepte (figura 3). Concentraţiile echivalente ale anionilor prezintă practic, curenţi de difuziune la fel de mari, afară de curentul de difuziune a ionilor de hidroxil, care este aproximativ de două ori mai mare decît a celorlalţi anioni. Aceasta se explică prin coeficientul mare de difuziune a ionilor de hidroxil, care este de 3—4 ori mai mare decît a majorităţii anionilor, în timp ce curentul de difuziune este proporţional cu rădăcina pătrată din coeficientul de difuziune. Curba anodică a ionilor de hidroxil cauzată de prezenţa amoniacului este însă normală, deoarece moleculele de NH_3 difuzează spre electrod, unde leagă ionii de mercur cu ionii de hidroxil, care sînt în echilibru cu moleculele de NH_3.

Scanned with OKEN Scanner

Curbe cu caracter asemănător se obţin la dizolvarea anodică a electrodului de amalgam de mercur picător, dacă cu anionul din soluţie se uneşte cationul format, de exemplu: $Cd \rightarrow Cd^{2+}$; $Cd^{2+} + 2OH^- = Cd(OH)_2$.

Potenţialul electrodului de amalgam pentru cazul considerat este dat de relaţia

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Cd]_0}{[Cd^{2+}]_0}. \tag{29}$$

Concentraţia amalgamului de la suprafaţa electrodului poate fi calculată din condiţiile de difuziune a lui Ilkovič

$$-i = \varkappa_{Hg}\left([Cd] - [Cd]_0\right) = -I_d - \varkappa_{Hg}[Cd]_0. \tag{30}$$

Concentraţia cationilor formaţi $[Cd^{2+}]_0$ este determinată de produsul de solubilitate

$$S = [Cd^{2+}]_0\ [OH^-]^2. \tag{31}$$

Prin introducerea ecuaţiei (30) şi (31) în ecuaţia (29) se obţine relaţia

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i - I_d}{\varkappa_{Hg}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{S}{[OH^-]^2}. \tag{32}$$

Aceste curbe nu sînt complicate prin curbe precedente de adsorbţie, cum se întîmplă la precipitatele cu mercur; din valoarea lui $E_{1/2}$ se poate calcula produsul de solubilitate (de exemplu pentru $Cd(OH)_2$), aşa cum a arătat Z. Zábranský [7].

11.5. FORMAREA DE COMPLECŞI CU MERCURUL

Anionii, ca de exemplu: CN^- ; SO_3^{2-} ; $S_2O_3^{2-}$; CNS^-, care formează complecşi cu ionii de mercur, dau curbe anodice; ca exemplu se indică depolarizarea cauzată de ionii CN^-.

Formarea complexului $Hg(CN)_3^-$ are loc după reacţia

$$Hg^{2+} + 3CN^- \rightleftarrows Hg(CN)_3^-.$$

Constanta formării complexului este dată de expresia

$$K = \frac{[Hg(CN)_3^-]_0}{[Hg^{2+}]_0\ [CN^-]_0^3}. \tag{33}$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă valoarea concentrației ionilor $[Hg^{2+}]_0$ din această expresie se introduce în ecuația (19) rezultă relația

$$E = E_{0Hg^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Hg(CN)_3^-]_0}{K\,[CN^-]_0^3}. \qquad (34)$$

Curentul este limitat de difuziunea ionilor CN^- spre electrodul de mercur picător

$$-i = \varkappa' \left([CN^-] - [CN^-]_0\right) = -I_d - \varkappa'\,[CN^-]_0. \qquad (35)$$

Ionii $Hg(CN)_3^-$ formați, difuzează de la electrod spre soluție, astfel că în același timp este valabilă expresia

$$-i = \varkappa\,[Hg(CN)_3^-]_0. \qquad (36)$$

Prin introducerea acestor condiții de difuziune în ecuația (34) se obține

$$E = E_{0Hg^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\varkappa'^3}{\varkappa} \frac{-i}{(i - I_d)^3\,K}. \qquad (37)$$

Ecuația dedusă are următoarele proprietăți: pentru $i \to 0$ potențialul $E \to -\infty$ (v. figura 4) ceea ce constituie o deosebire față de formarea

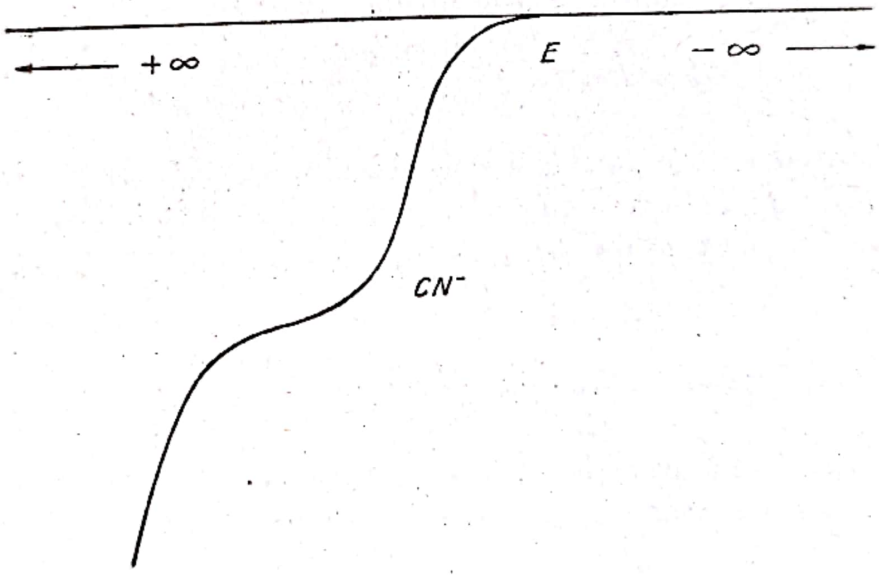


Fig. 4. — Reprezentarea schematică a treptei anodice a ionilor CN^-.

precipitatului cu mercurul, unde curba a început discontinuitatea de la linia zero a curentului.

Pentru $i \longrightarrow I_d$, potențialul $E \longrightarrow +\infty$.

În ecuație din nou nu este luată în considerare dizolvarea ulterioară a mercurului, unde ionii Hg^{2+} nu sînt legați în complex, ca urmare a cantității limitate de anioni.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru potenţialul jumătăţii de treaptă este valabilă expresia

$$E_{1/2} = E_{0Hg^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\varkappa'^3}{\varkappa} \frac{1}{K\left(-\frac{I_d}{2}\right)^2}. \qquad (38)$$

Introducînd în expresie valoarea $-I_d = \varkappa\,[CN^-]$, unde $\varkappa = 0{,}627.2FD^{1/2}\,m^{2/3}\,t_1^{1/6}$, $\varkappa' = 0{,}627\,\frac{2}{3}\,FD'^{1/2}\,m^{2/3}\,t_1^{1/6}$ se obţine relaţia

$$E_{1/2} = E_{0Hg^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{D'^{1/2}\,2^2}{D^{1/2}\,3K\,[CN^-]^2}. \qquad (39)$$

La creşterea concentraţiei ionilor CN^-, potenţialul jumătăţii de treaptă se deplasează din nou spre valori mai negative ale potenţialului; el nu depinde însă de constantele m şi t_1 ale capilarei.

Ecuaţia menţionată pentru cazul concret poate fi uşor generalizată pentru oricare complex cu un număr de coordinaţie p (pentru simplificare X este scris fără sarcină)

$$Hg^{2+} + pX \rightleftarrows Hg\,X_p^{2+}. \qquad (40)$$

Prin analogie, ecuaţia (37) ia forma

$$E = E_{0Hg^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\varkappa'^p}{\varkappa} \frac{-i}{(i - I_d)^p\,K}, \qquad (41)$$

unde K este constanta formării complexului $Hg\,X_p^{2+}$ după ecuaţia (40).

Dacă se înlocuieşte $-I_d = \varkappa'\,[X]$ şi $\varkappa = 0{,}627.2F\,D^{1/2}\,m^{2/3}\,t_1^{1/6}$ şi $\varkappa' = 0{,}627\,\frac{2}{p}\,F\,D^{1/2}\,m^{2/3}\,t_1^{1/6}$, relaţia pentru potenţialul jumătăţii de treaptă este

$$E_{1/2} = E_{0Hg^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{2^{p-1}\,D'^{1/2}}{pD^{1/2}\,K\,[X]^{p-1}}. \qquad (42)$$

Această ultimă ecuaţie generală arată că potenţialul jumătăţii de treaptă depinde de concentraţia reactivului ce formează complex pentru $p \geqq 2$.

Cu ajutorul ecuaţiilor date au fost explicate curbele anodice [3], [4] în soluţiile de cianuri, sulfiţi, tiosulfaţi şi sulfocianuri cum şi complecşii ionilor Hg^{2+} cu acidul etilen-diamino-tetraacetic [8]. În acest caz, a fost însă necesar să se ia în considerare disocierea acidului şi formarea de hidrogen şi hidroxo-complecşi.

Curenţii anodici ai anionilor pot fi obţinuţi în două moduri de aplicare a tensiunii exterioare. Electrodul de mercur picător se leagă de polul pozitiv şi electrodul de mercur stabil, care se găseşte în aceeaşi soluţie,

Scanned with OKEN Scanner

de polul negativ al sursei exterioare şi se măreşte treptat tensiunea de la valoarea zero. În felul acesta există însă pericolul ca pătura de mercur de pe fundul vasului, care serveşte drept catod, să se polarizeze în parte (v. capitolul I). Din această cauză este mai avantajoasă întrebuinţarea electrodului de referinţă separat, nepolarizabil; cel mai potrivit este cel de sulfat mercuros, al cărui potenţial are valori foarte pozitive, astfel încît la o forţă electromotoare exterioară egală cu zero, electrodul de mercur picător are un potenţial foarte pozitiv. Pentru a se obţine treapta anodică, este suficient să se aplice la electrodul de mercur picător numai potenţiale negative; în acest scop se leagă polul negativ al sursei de curent cu electrodul de mercur picător şi se măreşte treptat tensiunea de la valoarea zero.

Dacă potenţialul electrodului de referinţă este egal sau chiar mai negativ decît potenţialul păturii de pe fundul vasului, atunci, la legarea polului negativ al forţei electromotoare exterioare cu electrodul de mercur picător nu se obţine treapta anodică. În acest caz, este suficient să se intercaleze sistemul anod-catodic [9] din polarograf, care face posibilă aducerea la electrodul de mercur picător a potenţialelor mai pozitive şi mai negative decît potenţialul păturii de mercur de pe fundul vasului.

BIBLIOGRAFIE

1. J. TOMEŠ, Collection, *9*, 81 (1937).
2. E. K. WANG, Z. Phys. Chem. Sonderheft, 134 (1958); Collection (sub tipar).
3. J. REVENDA, Collection, *6*, 453 (1934).
4. I. M. KOLTHOFF, C. S. MILLER, J. Am. Chem. Soc., *63*, 1405 (1941).
5. R. HAUL, E. SCHOLZ, Z. Elektrochem., *52*, 226 (1948).
6. A. A. VLČEK, Chem. Listy, *47*, 1598 (1953); Collection, *19*, 221 (1954).
7. Z. ZÁBRANSKÝ (nepublicat).
8. B. MATYSKA, I. KÖSSLER, Chem. Listy, *45*, 254 (1951); Collection, *16*, 221 (1951).
9. J. HOEKSTRA, Rec. Trav. Chim., *50*, 339 (1933).

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL XII

CURBELE POLAROGRAFICE LA FORMAREA SEMICHINONELOR ȘI DIMERILOR

La multe sisteme organice reversibile acceptarea de electroni are loc în două faze

$$M + e \overset{1E}{\rightleftharpoons} M^- \tag{1}$$

$$M^- + e \overset{2E}{\rightleftharpoons} M^{2-} \tag{2}$$

L. Michaelis [1] împreună cu colaboratorii au arătat la o serie de compuși aromatici (de exemplu fenazina și derivații ei, metil-viologen, sulfat de naftochinonă etc.), că produsul intermediar de reducere, M^-, pe care îl numesc *semichinonă*, este în echilibru reversibil cu forma total oxidată, M și cu forma complet redusă, M^{2-}

$$2\,M^- \rightleftharpoons M + M^{2-} \tag{3}$$

Semichinona, care poate exista în soluție ca radical liber, poate să se și dimerizeze

$$2\,M^- \rightleftharpoons M_2^{2-} \rightleftharpoons M + M^{2-} \tag{4}$$

Pentru curba de titrare potențiometrică problema a fost formulată de Michaelis și prelucrată din punct de vedere polarografic de R. Brdička [2].

Aceste echilibre mobile se pot scrie prin următoarele constante de echilibru. Dacă se notează cu r — concentrația formei complet reduse (mai sus M^{2-}), prin t — concentrația formei oxidate (mai sus M), prin s — concentrația semichinonei (mai sus M^-) și prin d — dimerul (mai sus M_2^{2-}), atunci

(constanta formării semichinonei) $\frac{s^2}{rt} = K,$ (3′)

(constanta de transformare) $\frac{rt}{s^2} = K_1$, (3'')

(constanta formării dimerului) $\frac{d}{s^2} = K_2$, (4')

(constanta de dimerizare) $\frac{d}{rt} = K_3$. (4'')

CURBA POLAROGRAFICĂ LA FORMAREA SEMICHINONEI

Potenţialul electrodului de mercur picător este determinat de raportul concentraţiei formei complet oxidate, t_0 şi a formei reduse, r_0, de la suprafaţa electrodului (pentru procesul reversibil)

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{t_0}{r_0}, \tag{5}$$

care se mai poate scrie, eventual, sub forma

$$\frac{t_0}{r_0} = e^{\frac{2(E-E_{1/2})F}{RT}} = P. \tag{6}$$

Pentru curentul dat de difuziunea formelor reduse este valabilă relaţia

$$i = 2k(r_0 - r) + k(s_0 - s), \tag{7}$$

unde k este constanta de proporţionalitate ($k = 0{,}627\ F\ D^{1/2} m^{2/3} t_1^{1/6}$); pentru simplificare coeficientul de difuziune a formei reduse este înlocuit prin coeficientul de difuziune al semichinonei. Dacă se presupune că în soluţie există numai forma oxidată, în concentraţie $t = a$, iar concentraţia semichinonei s şi a formei reduse r, sînt egale cu zero, atunci ecuaţia (7) are forma

$$i = 2\ k\ r_0 + k\ s_0. \tag{8}$$

Pentru curentul limită este valabilă relaţia

$$i_d = 2kt = 2ka, \tag{9}$$

unde, de asemenea, nu se ţine seamă de diferenţa dintre coeficienţii de difuziune.

La fiecare valoare a curentului, suma concentraţiei tuturor formelor de la suprafaţa electrodului este egală cu concentraţia formei oxidate din soluţie

$$r_0 + s_0 + t_0 = a = \frac{i_d}{2k}. \tag{10}$$

Scanned with OKEN Scanner

Din ecuaţiile (6), (8) şi (10) se poate calcula concentraţia fiecărei forme în parte de la suprafaţa electrodului, ca funcţie de curent şi potenţial

$$r_0 = \frac{i_d - 2i}{2(P-1)k}, \tag{11}$$

$$t_0 = \frac{P(i_d - 2i)}{2k(P-1)}, \tag{12}$$

$$s_0 = \frac{i(P+1) - i_d}{k(P-1)}. \tag{13}$$

Dependenţa curentului faţă de potenţial se obţine introducînd aceste concentraţii în ecuaţia (3′) pentru constanta K a formării semichinonei de la suprafaţa electrodului (v. ecuaţia (3′))

$$K = \frac{s_0^2}{r_0 t_0} = \frac{4}{P}\left(\frac{i(P+1) - i_d}{i_d - 2i}\right)^2. \tag{14}$$

Din această ecuaţie se poate calcula expresia pentru curent

$$i = \frac{i_d}{2}\,\frac{\sqrt{KP} + 2}{P + \sqrt{KP} + 1}, \tag{15}$$

cum şi pentru potenţial

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{i}{i_d - i} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{\sqrt{(2i - i_d)^2(K-4) + 4i_d^2} + (2i - i_d)\sqrt{K}}{\sqrt{(2i - i_d)^2(K-4) + 4i_d^2} - (2i - i_d)\sqrt{K}}. \tag{16}$$

Forma curbei polarografice corespunzătoare depinde de valoarea constantei formării semichinonei, care poate avea valori de la 0 la ∞. Dacă $K = 0$, adică dacă nu se ajunge la formarea intermediară a semichinonei, atunci întreg termenul al treilea din partea dreaptă a ecuaţiei (16) este înlăturat şi se obţine ecuaţia pentru reducerea obişnuită, reversibilă, cu doi electroni. Prin creşterea valorii lui K scade oblicitatea acestei trepte (v. figura 1), ceea ce înseamnă că valoarea de origine obţinută din analiza logaritmică 0,029 V se măreşte. Dacă în ecuaţia (16) se introduce $K = 4$, se obţine ecuaţia pentru sistemul cu un singur electron, aceasta înseamnă că înclinarea treptei este 0,058 V, în timp ce înălţimea treptei corespunde reducerii a doi electroni.

Pentru stabilirea mersului curbei polarografice pentru $K > 4$ este necesar să se determine prima derivată $\frac{di}{dE}$ şi a doua derivată $\frac{d^2i}{dE^2}$.

Din analiza expresiilor corespunzătoare reiese, că pentru $K = 16$, curba are forma corespunzătoare pentru $\frac{2}{3}$ electroni (analiza logaritmică

Scanned with OKEN Scanner

0,087 V) iar pentru $K > 16$ ar putea avea loc despărţirea în două trepte, la jumătatea curentului de difuziune de origine; cele două trepte apărute sînt cu atît mai depărtate una de alta cu cît K este mai mare (v. figura 1).

Potenţialele corespunzătoare lui $t_0 = s_0$ şi $s_0 = r_0$ ca potenţiale a jumătăţii de treaptă însemnate prin ${}^1E_{1/2}$ şi ${}^2E_{1/2}$ sînt practic identice cu

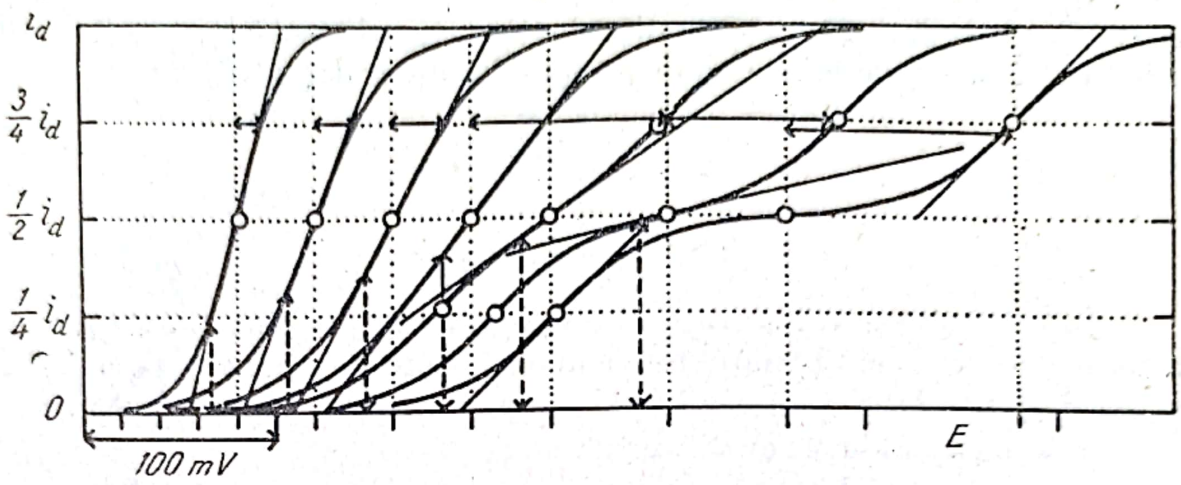


Fig. 1. — Curbele polarografice de reducere a doi electroni la formarea semichinonei. Curbele corespund diferitelor valori ale constantei formării semichinonei (de la 0 la 10 000). Constantele de la stînga la dreapta: 0,1; 4; 16; 100; 1 000; 10 000.

potenţialele redox normale, corespunzătoare reducerii formei oxidate la semichinonă şi semichinona la forma complet redusă.

Pentru potenţialele proceselor separate (v. ecuaţiile (1) şi (2)), se poate scrie

$$E = {}^1E_{1/2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{s_0}{t_0}, \tag{17}$$

$$E = {}^2E_{1/2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{r_0}{s_0}. \tag{18}$$

Prin scăderea ecuaţiei (18) din ecuaţia (17) se obţine

$${}^2E_{1/2} - {}^1E_{1/2} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{s_0^2}{r_0 t_0} = -\frac{RT}{F} \ln K. \tag{19}$$

Ambele potenţiale ale jumătăţilor de trepte sînt aşezate simetric faţă de punctul central de inflexiune (în jurul lui $E_{1/2}$), deoarece după scăderea ecuaţiei (17) sau ecuaţiei (18) din ecuaţia

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{r_0}{t_0}, \tag{20}$$

rezultă relaţia

$${}^1E_{1/2} - E_{1/2} = E_{1/2} - {}^2E_{1/2} = \frac{RT}{2F} \ln K. \tag{21}$$

Scanned with OKEN Scanner

Toate cele trei potenţiale normale pentru $K = 1$ sînt identice. Dacă $K > 1$, atunci valorile lor sînt în serie

$$^1E_{1/2} > E_{1/2} > {}^2E_{1/2},$$

care corespunde ordinei potenţialului normal la reacţia în trepte. La $K < 1$ această ordine este inversă. Valorile curenţilor corespunzători potenţialelor $^1E_{1/2}$ şi $^2E_{1/2}$ pot fi calculate din ecuaţia (15) prin introducerea pentru potenţialele din funcţia P a valorilor stabilite din ecuaţia (21)

$$i_{(^1E_{1/2})} = \frac{i_d}{2}\,\frac{K+2}{2K+1}, \tag{22 a}$$

$$i_{(^2E_{1/2})} = \frac{i_d}{2}\,\frac{3K}{2K+1}. \tag{22 b}$$

În cele ce urmează se va demonstra una din posibilităţile de determinare a constantei formării semichinonei, care se bazează pe faptul, că aceluiaşi potenţial de pe curbă îi corespunde acelaşi raport de concentraţie a formei reduse şi formei oxidate.

Pe treaptă se alege potenţialul la care $t_0 = 3\ r_0$. Pentru diferenţa $E - E_{1/2}$ reiese din ecuaţia lui Peters, pentru raportul de concentraţie dat, constanta 0,0138 V. Dacă se notează cu I curentul corespunzător acestui potenţial, atunci (v. ecuaţia (8)) relaţia valabilă este

$$I = 2\,k\,r_0 + k\,s_0. \tag{23}$$

Mai este valabilă condiţia exprimată prin ecuaţia (10)

$$r_0 + s_0 + t_0 = \frac{i_d}{2k}, \tag{24}$$

cum şi condiţia finală

$$t_0 = 3\,r_0. \tag{25}$$

Dacă valorile pentru termenii r_0, t_0 şi s_0 din aceste ecuaţii se introduc în relaţia pentru determinarea constantei de formare a semichinonei, se obţine expresia

$$K = \frac{s_0^2}{r_0 t_0} = \frac{4}{3}\left[\frac{4I - i_d}{i_d - 2I}\right]^2. \tag{26}$$

CURBA POLAROGRAFICĂ LA DIMERIZAREA COMPLETĂ A SEMICHINONEI

Se va considera acum cazul cînd semichinona este complet dimerizată. Pentru curent, în locul ecuaţiei (8) este valabilă relaţia

$$i = 2\,k\,r_0 + 2\,k\,d_0. \tag{27}$$

Scanned with OKEN Scanner

Suma concentraţiilor formelor în parte de la suprafaţa electrodului trebuie să fie egală cu concentraţia analitică a formei oxidate din soluţie (v. ecuaţia (10)), adică

$$t_0 + r_0 + 2\,d_0 = a = \frac{i_d}{2\,k}. \tag{28}$$

Potenţialul electrodului este determinat din ecuaţia (6). Din această ecuaţie, cum şi din ecuaţiile (27) şi (28) se poate exprima concentraţia fiecărei forme în parte ca funcţii de curent şi de potenţial

$$r_0 = \frac{i_d - 2\,i}{2\,k\,(P-1)}, \tag{29}$$

$$t_0 = \frac{P\,(i_d - 2\,i)}{2\,k\,(P-1)}, \tag{30}$$

$$d_0 = \frac{i\,(P+1)}{2\,k\,(P-1)}. \tag{31}$$

Dependenţa curentului faţă de potenţial se obţine prin introducerea acestor concentraţii în expresia pentru constanta de dimerizare

$$K_3 = \frac{d_0}{r_0 t_0},$$

cu ajutorul căreia se stabileşte apoi relaţia pentru curent

$$i = \frac{i_d}{2}\left(1 + \frac{(P-1)\left[P + 1 - \sqrt{(P+1)^2 + 8a\,K_3\,P}\right]}{4\,a\,K_3\,P}\right). \tag{32}$$

Curbele descrise prin această ecuaţie pentru diferite valori ale lui K_3 (la o valoare constantă a concentraţiei totale a formei oxidate a) sînt asemănătoare curbelor pentru formarea semichinonei (v. figura 1). Dacă în ecuaţia (32) se introduce $K_3 = 0$ se obţine relaţia

$$i = \frac{i_d}{P+1}, \tag{33}$$

care reprezintă ecuaţia pentru reducerea reversibilă cu doi electroni. R. B r d i č k a [2] a studiat amănunţit forma curbelor pentru diferite valori ale lui K_3, însă expresiile corespunzătoare pentru prima şi a doua derivată sînt foarte complicate. Prin creşterea lui K_3 (la o valoare constantă a) se micşorează din nou oblicitatea treptei şi la valori mari ale constantei de dimerizare se ajunge la despărţirea treptei în două trepte.

Valoarea constantei de dimerizare se poate calcula în acelaşi mod ca şi în cazul semichinonei

$$K_3 = \frac{(4\,I - i_d)\,2\,i_d}{(i_d - 2\,I)^2\,a}, \tag{34}$$

unde I reprezintă curentul corespunzător potenţialului la care $t_0 = 3\,r_0$.

Deoarece curbele polarografice pentru formarea semichinonei şi formarea dimerului sînt foarte asemănătoare ca formă, nu se poate stabili după forma curbei, despre care caz este vorba. Diferenţierea se poate face numai din dependenţa acestor curbe faţă de concentraţia formei oxidate. Forma curbei la formarea semichinonei, după cum arată ecuaţia corespunzătoare, nu depinde de concentraţie (variază numai înălţimea treptei) ci numai de mărimea constantei K a formării semichinonei. Curba corespunzătoare formării dimerului este influenţată de concentraţia a a formei oxidate. Dacă concentraţia a creşte, oblicitatea treptei se micşorează şi se poate ajunge chiar la o despărţire în două trepte. Din contra, prin micşorarea concentraţiei a are loc mărirea oblicităţii (pentru cazul limită $a \to 0$ ar trebui să se obţină forma corespunzătoare reducerii reversibile a doi electroni).

Ecuaţiile pentru cazul că se ajunge atît la formarea semichinonei cît şi a dimerului sînt foarte complicate. Pentru o aprofundare a problemei se recomandă lucrările lui R. Brdička [2].

Formarea semichinonei la curbele polarografice a fost observată pentru prima dată de O. H. Müller şi J. P. Baumberger [3] la rosindulina 2 G în mediu acid (apariţia a două trepte); ei au dat o explicaţie calitativă. În lucrările lui ulterioare, O. H. Müller [4] a studiat formarea semichinonei la reducerea polarografică a hidroxifenazinei şi a metil-viologenului, dînd unele indicaţii cantitative. Această problemă a fost rezolvată, din punct de vedere polarografic, independent de R. Brdička. Toate consideraţiile şi relaţiile menţionate sînt preluate în rezumat din lucrările lui R. Brdička [2].

Semichinonele pot apare, de asemenea, la reducerea complecşilor anorganici reversibili. De exemplu, în cazul complecşilor amoniacali cu cationii de cupru: prima treaptă corespunde reducerii $Cu^{2+} \to Cu^{+}$, iar a doua treaptă la reducerea $Cu^{+} \to Cu$.

Ionul de Cu^{+} poate fi considerat în sensul lui Michaelis drept semichinonă.

BIBLIOGRAFIE

1. L. Michaelis, Chem. Revs., *16*, 243 (1935)*).
2. R. Brdička, Z. Elektrochem, *47*, 314 (1941).
3. O.H. Müller, J. P. Baumberger, Trans. Electrochem. Soc., *71*, 169 (1937).
4. O.H. Müller, Ann. New York Acad. Sci., *40*, 91 (1940).

*) Lucrările citate ale lui Michaelis şi colaboratorii sînt de asemenea cuprinse şi în citaţia (2).

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL XIII

CURENȚII DE DIFUZIUNE ÎN MEDIU FĂRĂ SOLUȚIE TAMPON ȘI CU O CANTITATE INSUFICIENTĂ DE REACTIV CE FORMEAZĂ COMPLEX

13.1. CURENȚII DE DIFUZIUNE ÎN MEDIU FĂRĂ SOLUȚIE TAMPON

La studierea polarografică a unor substanțe, mai ales a celor organice, se observă că o singură substanță poate forma cîteva trepte. Se poate ajunge, de exemplu, la cazul reducerii treptate. Atunci însă, înălțimea totală și raportul dintre înălțimile fiecărei trepte nu trebuie să depindă de pH. De asemenea cationul se reduce mai ușor decît molecula nedisociată și aceasta mai ușor decît anionul. După valoarea pH-ului soluției se poate ajunge la reducerea acestor forme separat, în general în două trepte. În sfîrșit, dacă se ajunge la adsorbția substanței pe electrodul de mercur picător se poate ca în afară de treapta de reducere proprie să apară trepte de adsorbție (v. capitolul XVIII). În acest capitol se va atrage atenția asupra unui fapt foarte important și anume, că totdeauna se poate ajunge la despărțirea treptelor substanței, care la reducere consumă ioni de hidrogen, atîta timp cît în soluție nu există un surplus de ioni de hidrogen sau de alți donori de protoni. E. Vopička [1], P. Herasymenko [2], I. M. Kolthoff și E. F. Orlemann [3] au încercat să explice apariția mai multor trepte în cazul unei cantități insuficiente de ioni de hidrogen prin micșorarea cantității de ioni de hidrogen la electrod, dar explicarea cantitativă a acestui fapt a fost dată abia de P. Rüetschi și G. Trümpler [4], [5], [6].

SOLUȚII FĂRĂ SOLUȚIE TAMPON

Rüetschi și Trümpler au găsit că prin adăugarea de mici cantități de acizi minerali (HCl) la soluția de azo-benzen în clorură de

potasiu începe să apară o treaptă mai pozitivă, care crește în detrimentul treptei mai negative, în timp ce suma treptelor rămîne constantă, pînă ce la o anumită concentrație a acidului mineral (în comparație cu concentrația azo-benzenului) reducerea are loc numai în treapta mai pozitivă (figura 1).

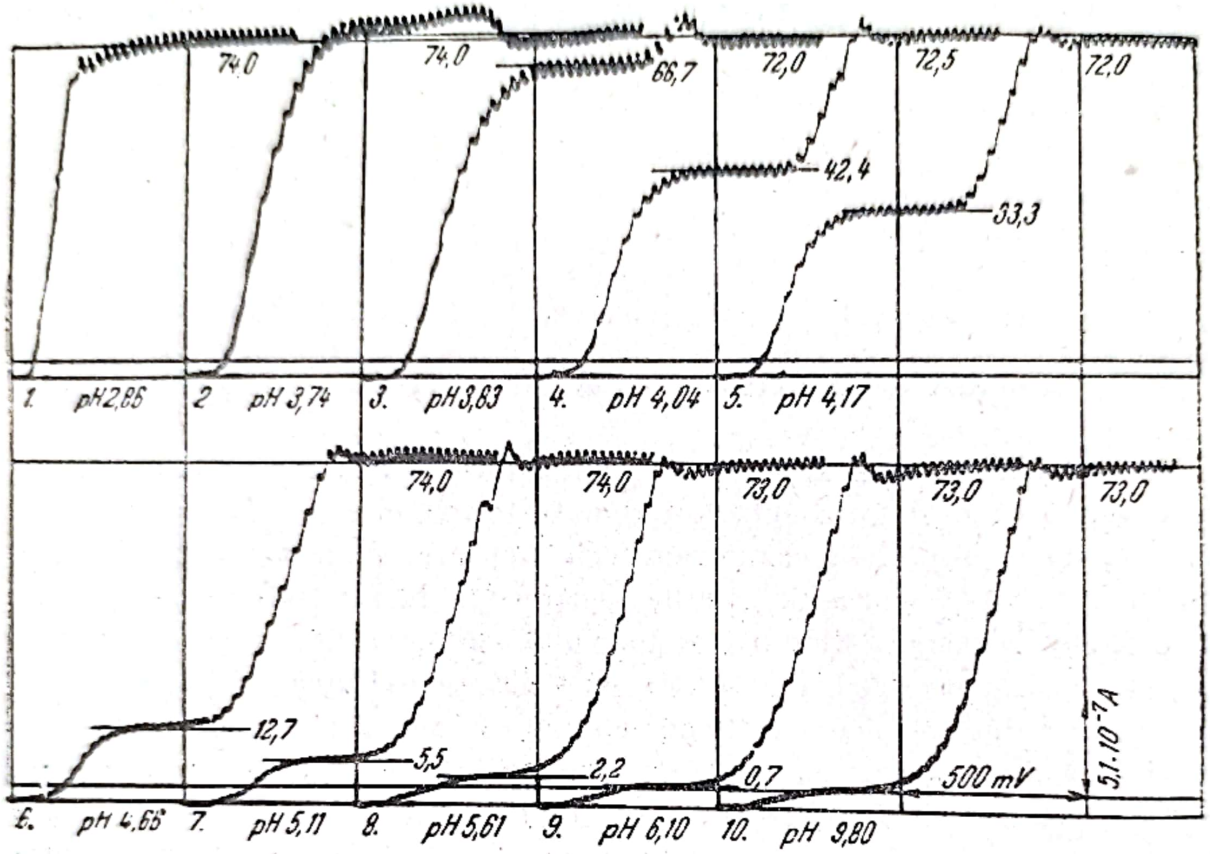


Fig. 1.— Reducerea treptată a azo-benzenului în prezența unei mici cantități de acid clorhidric. Soluția: 10 ml 10^{-3} m azo-benzen în alcool, 5 ml KCl 1N, 5 ml HCl în concentrații pînă la 0,01 N (la curba *9* s-au adăugat numai 5 ml apă și la curba *10*, 5 ml NaOH 0,001 N.

Dacă se consideră că forma oxidată R se reduce reversibil la forma RH_n, în timp ce se consumă același număr de electroni ca și de protoni, atunci reacția este

$$R + n\,e + n\,H^+ \rightleftarrows RH_n \qquad (1)$$

La începutul electrolizei, în soluție există numai substanța R și electrolit în exces (de exemplu, clorură de potasiu) și un acid tare, diluat (de exemplu, acid clorhidric). Pentru potențialul electrodului este valabilă relația (v. capitolul VIII)

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R^{n-}]_0}{[R]_0}. \qquad (2)$$

În afară de reacția proprie electrodică, $R + ne \rightleftarrows R^{n-}$, mai este valabilă reacția $R^{n-} + n\,H^+ \rightleftarrows RH_n$, caracterizată prin constanta de echilibru

$$K = \frac{[R^{n-}]_0\,[H^+]_0^n}{[RH_n]_0}. \tag{3}$$

Dacă se introduce valoarea lui $[R^{n-}]_0$ din ecuația (3) în ecuația (2) se obține

$$E = E_0' - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[RH_n]_0}{[R]_0} + \frac{RT}{F} \ln [H^+]_0. \tag{4}$$

Concentrația formei reduse și oxidate care determină potențialul poate fi exprimată din condițiile de difuziune

$$i = n\,k\,D_R^{1/2}([R] - [R]_0), \tag{5}$$

$$i = n\,k\,D_{RH_n}^{1/2}\,[RH_n]_0. \tag{6}$$

Ionii de hidrogen necesari la reducere sînt obținuți pe de o parte prin difuziunea ionilor liberi de hidrogen și pe de alta, prin descompunerea apei, cînd pentru fiecare ion de hidrogen eliberat din apă se formează ionul de hidroxil, care trebuie să difuzeze înapoi în soluție. Totodată se mai consideră, că echilibrele ionice atît în interiorul soluției cît și în jurul electrodului, se restabilesc foarte repede. Pentru scurgerea difuziunii ionilor de hidrogen se poate scrie relația

$$i = k\,D_{H^+}^{1/2}([H^+] - [H^+]_0) + k\,D_{OH^-}^{1/2}([OH^-]_0 - [OH^-]). \tag{7}$$

Dacă se exprimă concentrația ionilor de hidroxil cu ajutorul produsului ionic al apei K_v se obține relația

$$i = k\,D_{H^+}^{1/2}([H^+] - [H^+]_0) + k\,D_{OH^-}^{1/2}\,K_v\,\frac{[H^+] - [H^+]_0}{[H^+]\,[H^+]_0}. \tag{8}$$

Din ecuațiile (5) și (6) se pot determina valorile pentru $[R]_0$, $[RH_n]_0$ care introduse în ecuația (4) dau expresia curbei polarografice

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_{dR} - i}{i} + \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{\frac{D_{RH_n}}{D_R}} + \frac{RT}{F} \ln [H^+]_0. \tag{5 a}$$

Această expresie se poate analiza greu. În practică se procedează astfel: pentru valorile lui $[H^+]_0$, alese după voie, se calculează valorile curentului i corespunzătoare și cu ajutorul ecuației (5 a) forma curbei. Se poate demonstra că atunci cînd $i = i_{dH^+}$ se ajunge la despărțirea treptei.

Pentru a obține relații mai simple și pentru a se vedea clar situația în cazul unei cantități insuficiente de ioni de hidrogen din soluție, se va

considera mai departe că pH-ul la electrod este mai mare decît 7, astfel încît în ecuația (7) se neglijează $[OH^-]$ față de $[OH^-]_0$, deci dacă în ecuația (8) se introduce valoarea pentru $[OH^-]_0$ din produsul ionic al apei, se obține relația

$$i = i_{dH^+} - k D_{H^+}^{1/2} [H^+]_0 + k D_{OH^-}^{1/2} \frac{K_v}{[H^+]_0}, \tag{9}$$

unde, ca de obicei, se consideră $k D_{H^+}^{1/2} [H^+] = i_{dH^+}$.

Din această ecuație se deduce relația pentru concentrația ionilor de hidrogen de la suprafața electrodului

$$[H^+]_0 = [H^+] \frac{(i_{dH^+} - i) + \sqrt{(i_{dH^+} - i)^2 + 4 \frac{D_{OH^-}^{1/2}}{D_{H^+}^{1/2}} \frac{i_{dH^+}^2}{[H^+]^2} K_v}}{2 i_{dH^+}}. \tag{10}$$

Dacă valorile pentru $[R]_0$, $[RH_n]_0$ și $[H^+]_0$ din ecuațiile (5), (6) și (10) sînt introduse în ecuația (4), se obține ecuația curbei polarografice

$$E = E_0' - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_{dR} - i}{i} \sqrt{\frac{D_R}{D_{RH_n}}} + \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{RT}{F} \ln \frac{i_{dH^+} - i + \sqrt{(i_{dH^+} - i)^2 + 4 \frac{D_{OH^-}^{1/2}}{D_{H^+}^{1/2}} \frac{i_{dH^+}^2}{[H^+]^2} K_v}}{2 i_{dH^+}}. \tag{11}$$

Din această ecuație reiese că în cazul cînd $i_{dH^+} \gg i_{dR}$, se obține o treaptă reversibilă, care depinde în mod obișnuit de pH-ul soluției, deoarece ultimul termen este egal cu zero. Cu micșorarea concentrației ionilor de hidrogen în soluție, adică pentru $i_{dH^+} < i_{dR}$ se valorifică tocmai ultimul membru al ecuației (11), care poate fi scris sub forma

$$Y = \frac{RT}{F} \ln \frac{i_{dH^+} - i + \sqrt{(i_{dH^+} - i)^2 + A}}{2 i_{dH^+}}. \tag{12}$$

Formarea celei de-a doua trepte reprezintă inflexiunea pe curba polarografică și se determină din derivata a doua. Pentru prima derivată se obține

$$\frac{dY}{di} = -\frac{RT}{F} \frac{1}{\sqrt{(i_{dH^+} - i)^2 + A}}, \tag{13}$$

și pentru inflexiune

$$\frac{d^2Y}{di^2} = -\frac{RT}{F} \frac{i_{dH^+} - i}{((i_{dH^+} - i)^2 + A)^{3/2}} = 0. \tag{14}$$

Scanned with OKEN Scanner

Din această ecuație reiese că la $i = i_{dH^+}$ se ajunge la despărțirea treptei. Prima treaptă este limitată prin difuziunea ionilor liberi de hidrogen, în timp ce în treapta a doua pentru reducere sînt luați ionii de hidrogen din apă. Potențialul acestui punct de inflexiune E_i se obține, introducînd în ecuația (11) condiția pentru inflexiune, care este $i = i_{dH^+}$

$$E_i = E_0' - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_{dR} - i}{i} \sqrt{\frac{D_R}{D_{RH_n}}} + \frac{RT}{F} \ln \sqrt{\frac{D_{OH^-}^{1/2}}{D_{H^+}^{1/2}} K_v}. \qquad (15)$$

În mod asemănător pot fi deduse relații, însă mai complicate, dacă în soluție, în locul acidului tare este prezent în concentrație mică acidul slab HA. La despărțirea treptei se ajunge, în acest caz, cînd $i = i_{dHA}$.

13.2. CURENȚII DE DIFUZIUNE ÎN MEDIU DE SOLUȚII INSUFICIENT TAMPONATE

Se menține exemplul dat și se consideră că în afară de difuziunea ionilor de hidrogen pot lua parte alți donori de protoni din soluția tampon. Pentru simplificare, soluția tampon este considerată formată dintr-un acid slab și sarea lui. Soluția tampon este prezentă în concentrație mică; ea conține electrolitul indiferent. Toate echilibrele ionice se restabilesc foarte repede.

În acest caz, ecuațiile (5) și (6) rămîn valabile, numai ecuația (7) are forma următoare

$$i = kD_{H^+}^{1/2}\left([H^+] - [H^+]_0\right) + kD_{HA}^{1/2}\left([HA] - [HA]_0\right) + kD_{OH^-}^{1/2}\left([OH^-]_0 - [OH^-]\right), \qquad (16)$$

în care HA reprezintă acidul nedisociat. Concentrația analitică totală a soluției tampon este dată de relația

$$C = [HA] + [A^-] \qquad (17)$$

Constanta de disociere a acidului este dată de raportul cunoscut

$$K = \frac{[H^+]\,[A^-]}{[HA]} \qquad (18)$$

Dacă se înlocuiește $[A^-]$ prin valoarea lui din expresia pentru concentrația analitică totală a soluției tampon (ecuația (17)) se obține relația

$$[HA] = \frac{C[H^+]}{K + [H^+]}. \qquad (19)$$

Aceeași expresie este valabilă și pentru concentrația acidului nedisociat de la suprafața electrodului $[HA]_0$, cu indexul corespunzător zero,

Scanned with OKEN Scanner

care înseamnă concentraţia de la suprafaţa electrodului. În acest caz ecuaţia (16) ia forma

$$i = k D_{H^+}^{1/2}\left([H^+] - [H^+]_0\right) + k D_{HA}^{1/2} CK \frac{[H^+] - [H^+]_0}{(K + [H^+])(K + [H^+]_0)} + \\ + k D_{OH^-}^{1/2} K_v \frac{[H^+] - [H^+]_0}{[H^+]\,[H^+]_0}. \qquad (20)$$

Din această ecuaţie şi din ecuaţiile (5) şi (6) se poate determina concentraţia superficială a substanţelor ce determină potenţialul şi astfel să se obţină ecuaţia curbei polarografice.

P. Rüetschi şi G. Trümpler [4] au arătat, că în soluţiile slab tamponate (acid acetic — acetat) se formează două trepte ale azo-benzenului, dacă concentraţia acidului acetic este de acelaşi ordin cu concentraţia în azo-benzen şi dacă există concordanţă cu teoria fenomenului de ecranare.

Despărţirea în două trepte apare însă şi în alt domeniu al pH-ului decît acel care a fost în soluţia netamponată în prezenţa unui acid tare sau slab în concentraţie mică. Dacă la un pH constant al soluţiei, la care se ajunge la despărţirea treptei, se măreşte concentraţia substanţei reductibile, înălţimea primei trepte rămîne constantă şi creşte numai înălţimea treptei a doua, ceea ce este din nou în concordanţă cu teoria.

În a treia lucrare P. Rüetschi şi G. Trümpler [6] au dedus ecuaţia pentru cazul cînd, atît depolarizantul cît şi produsul de reducere, se pot supune disocierii; acest caz nu va fi menţionat aici fiind destul de complicat, ci se indică lucrarea originală. Ecuaţia a fost verificată la acidul azo-benzen-carboxilic. Pe polarogramă se obţin din nou două trepte ca în cazul azo-benzenului, care nu se supune disocierii. Disocierea depolarizantului se manifestă pe polarogramă numai prin aceea, că curentul de difuziune a primei trepte, la acelaşi pH, este mai mare, deoarece depolarizantul cedează el însuşi ioni de hidrogen.

J. Mašek [7] a dezvoltat deducerea lui Rüetschi şi a lui Trümpler pentru cazul, cînd numărul ionilor de hidrogen consumaţi este altul decît numărul electronilor consumaţi la reacţia electrodică şi astfel a rezolvat cu succes problema comportării polarografice a acidului azotos în mediu netamponat.

Consideraţii asemănătoare au fost folosite de K. Bril şi P. Krumholz [8] pentru explicarea treptelor separate ale complexului de cupru cu acidul etilen-diamin-tetraacetic în soluţii slab acide, netamponate.

Scanned with OKEN Scanner

Curenții de difuziune ai complecșilor în prezența unei cantități insuficiente de reactiv, ce formează complex

Se va considera aici un caz concret și anume cazul unei soluții de Cd^{2+} în care se adaugă în mod treptat ion de cian (figura 2); se observă că prima treaptă se micșorează și apar alte trepte. Relațiile deduse sînt valabile pentru treapta primă de difuziune și pentru deplasarea ei spre valori mai negative o dată cu creșterea concentrației ionilor de cian. Se va folosi modul prin care acest caz a fost rezolvat de J. Koryta [9].

În prezența ionilor de cian se formează treptat complecși ai ionilor de cadmiu cu ioni de cian, astfel încît în soluție sînt prezenți complecși cu unul pînă la patru ioni de cian. Constantele formării treptate a complecșilor sînt date de relația

$$k_j = \frac{[Cd\,(CN)_j]}{[Cd\,(CN)_{j-1}]\,[CN]}, \qquad (21)$$

unde din nou toate particulele, afară de ionii liberi de cadmiu, sînt scrise fără sarcină. Concentrația totală a ionilor de cadmiu este dată de expresia

$$a = [Cd^{2+}] + \sum_{j=1}^{4} [Cd\,(CN)_j], \qquad (22)$$

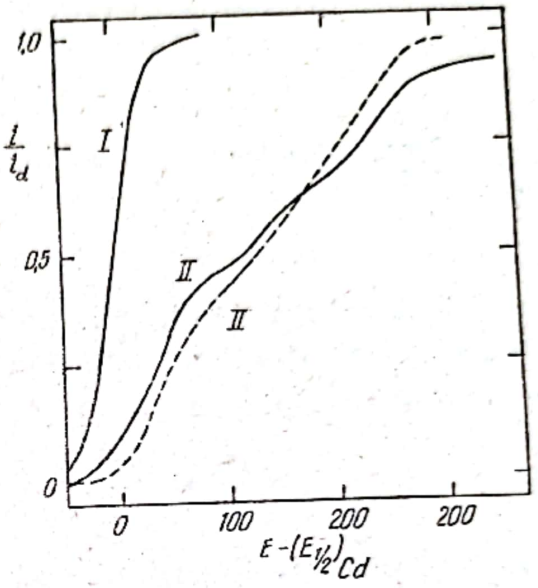


Fig. 2.
Curba I – Cd^{2+} 10^{-3} m în $NaClO_4$ 3m; curba II – Cd^{2+} 10^{-3} m, CN^- $2 \cdot 10^{-3}$ m, $NaClO_4$ 3 m; curba II' – curba teoretică după ecuațiile (29) și (33).

care, ținînd seamă de ecuația (21), se mai poate scrie și sub forma

$$a = \left\{1 + \sum_{j=1}^{4} k_1 \ldots k_j\,[CN]^j\right\}[Cd^{2+}]. \qquad (23)$$

Curentul este dat prin difuziunea tuturor complecșilor cadmiului spre electrod

$$i = \varkappa\,(a - a_0) = i_d - \varkappa\,a_0. \qquad (24)$$

Se va considera mai departe că coeficientul de difuziune al complexului este egal cu cel al ionilor de cian. Atunci, pentru un astfel de bilanț al ionilor de cian este valabilă relația

$$\sum_{j=1}^{4} j\,[Cd\,(CN)_j] + [CN] = \sum_{j=1}^{4} j\,[Cd\,(CN)_j]_0 + [CN]_0, \qquad (25)$$

ceea ce înseamnă că suma concentrației tuturor ionilor de cian din soluție trebuie să fie egală cu concentrația lor la electrod. Concentrația totală a

ionilor de cian legaţi în complex este dată, avînd în vedere ecuaţia (21), de relaţia

$$\sum_{j=1}^{4} j\,[\mathrm{Cd}\,(\mathrm{CN})_j] = \sum_{j=1}^{4} jk_1 \ldots k_j\,[\mathrm{CN}]^j\,[\mathrm{Cd}^{2+}]. \qquad (26)$$

Raportul expresiilor (26) şi (23) dă de fapt *numărul de coordinaţie mediu* $\bar{n}$

$$\bar{n} = \frac{\sum_{j=1}^{4} jk_1 \ldots k_j\,[\mathrm{CN}]^j}{1 + \sum_{j=1}^{4} k_1 \ldots k_j [\mathrm{CN}]^j}. \qquad (27)$$

Prin introducerea ecuaţiilor (23), (26) şi (27) în ecuaţia (25) se obţine expresia

$$\bar{n}\,a - \bar{n}_0 a_0 + [\mathrm{CN}] - [\mathrm{CN}]_0 = 0, \qquad (28)$$

unde indexul zero se referă la mărimile de la suprafaţa electrodului. Dacă în această ecuaţie se introduce pentru a_0 valoarea stabilită din ecuaţia (24), se obţine relaţia

$$\frac{i}{i_d} = 1 - \frac{n}{n_0} - \frac{1}{an_0}\left([\mathrm{CN}] - [\mathrm{CN}]_0\right), \qquad (29)$$

din care se poate determina apoi curentul ca funcţie a lui $[\mathrm{CN}]_0$. Ecuaţia curbei polarografice se poate obţine din ecuaţia

$$E = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\mathrm{Cd}]_0}{[\mathrm{Cd}^{2+}]_0}. \qquad (30)$$

Prin introducerea condiţiilor de difuziune exprimate prin ecuaţiile (23) şi (24) şi ecuaţia

$$i = \varkappa' [\mathrm{Cd}]_0, \qquad (31)$$

se obţine expresia

$$E = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{i}{i_d - i} \sqrt{\frac{D}{D'}} \left(1 + \sum_{j=1}^{4} k_1 \ldots k_j\,[\mathrm{CN}]_0^j\right). \qquad (32)$$

Pentru potenţialul măsurat de la potenţialul jumătăţii de treaptă al ionilor de cadmiu liberi este valabilă relaţia

$$E - E_{1/2} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{i}{i_d - i} \left(1 + \sum_{j=1}^{4} k_1 \ldots k_j\,[\mathrm{CN}]_0^j\right). \qquad (33)$$

Cu ajutorul ecuaţiilor (29) şi (33) se poate calcula pentru valorile cunoscute a lui k_j, raportul $\frac{i}{i_d}$ ca funcţie a lui E.

Scanned with OKEN Scanner

Curenții primei trepte, găsiți experimental, sînt mai mari decît cei stabiliți teoretic, ceea ce J. Koryta [9] explică pe de o parte prin hidroliza ionilor de cian, iar pe de altă parte, prin eventuala pierdere a acidului cianhidric la îndepărtarea aerului prin curent de azot.

Înălțimea treptei a doua este mai mică decît cea teoretică ceea ce se explică prin faptul că la concentrații mai mari ale ionilor de cian la electrod, echilibrul complexului, nu este mobil.

O metodă asemănătoare a fost folosită de P. Kivalo [10], pentru explicarea micșorării înclinării treptei ionilor complexului tri-etilen-diamino-cobalt în soluțiile ce conțin o cantitate insuficientă de etilen-diamină.

BIBLIOGRAFIE

1. E. Vopička, Collection, *8*, 349 (1936).
2. P. Herasymenko, Collection, *9*, 104 (1937).
3. I. M. Kolthoff, E. F. Orlemann, J. Am. Chem. Soc,. *63*, 664 (1941).
4. P. Rüetschi, G. Trümpler, Helv. Chim. Acta, *35*, 1021 (1952).
5. P. Rüetschi, G. Trümpler, Helv. Chim. Acta, *35*, 1486 (1952).
6. P. Rüetschi, G. Trümpler, Helv. Chim. Acta, *35*, 1957 (1952).
7. J. Mašek, Chem. Listy, *50*, 523 (1956); Collection, *21*, 1214 (1956).
8. K. Bril, P. Krumholz, J. Phys. Chem., *58*, 339 (1954).
9. J. Koryta, Z. Elektrochemie, *61*, 423 (1957).
10. P. Kivalo, J. Am. Chem. Soc., *77*, 2678 (1955).

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL XIV

CURENȚII MICȘTI. FENOMENE DE OXIDARE ȘI REDUCERE CARE AU LOC CONCOMITENT

În domeniul potențialului polarografic obținut (+ 0,4 pînă la — 2,6 V față de *ENC*) au loc oxidarea și reducerea unui mare număr de substanțe active polarografic. Atîta timp cît în soluție există forma oxidată a unei substanțe A, care se reduce la un potențial mai negativ decît are loc fenomenul oxidării unei alte substanțe B prezentă sub forma redusă, atunci aceste două forme ale substanțelor A și B sînt una lîngă alta stabile termodinamic. La potențiale mai pozitive decît este potențialul de reducere al substanței A are loc oxidarea substanței B și la potențiale mai negative, reducerea substanței A, în mod complet separat și corespunzător fenomenelor anodice și catodice, nefiind influențate reciproc. Dacă se întîmplă că potențialele de oxido-reducere a acestor două substanțe diferite sînt foarte apropiate, se poate ajunge la formarea unei trepte anod-catodică unitară.

Dacă în soluție este prezentă forma oxidată a unui depolarizant A, care însă se reduce la un potențial mai pozitiv decît are loc oxidarea celei de-a doua substanțe B prezente (ceea ce înseamnă $(E_{1/2})$ A $<$ $(E_{1/2})$ B), atunci într-un anumit domeniu al potențialelor la electrodul de mercur picător poate avea loc procesul atît de oxidare cît și de reducere.

1. Ca exemplu, se va considera cazul unei soluții în care se găsesc ioni de mercur sub forma oxidată și ioni de staniu sub forma redusă. Deja la un potențial foarte pozitiv (+ 0,4 V, față de *ENC*) va avea loc depunerea ionilor de mercur și la un potențial mai negativ aproximativ (— 0,5 V), oxidarea Sn^{2+} la Sn^{4+}.

În figura 1 curba superioară corespunde soluției care conține numai ioni de mercur și cea inferioară, soluției care conține numai ioni de staniu. Dacă sînt prezenți în același timp ambii ioni în soluție, s-ar aștepta că în

Scanned with OKEN Scanner

domeniul potențialelor de la + 0,4 la — 0,5 V (*ENC*) să aibă loc la electrodul de mercur picător atît fenomenul catodic cît și cel anodic. În realitate însă, în toată soluția are loc o reacție chimică spontană, care se produce foarte repede (sistemul este termodinamic nestabil, deoarece potențialul de reducere al ionilor Hg^{2+} este mai pozitiv decît potențialul de oxidare al ionilor Sn^{2+})

$$Hg^{2+} + Sn^{2+} \rightarrow Hg + Sn^{4+},$$

astfel încît nu se pot obține concomitent ambii curenți. Dacă concentrația ionilor de mercur este egală cu cea a ionilor de staniu, nu trece nici un curent, deoarece prin reacția chimică amintită, ambii depolarizanți sînt îndepărtați din soluție (Sn^{4+} format poate fi redus numai într-o soluție de o anumită compoziție). La o concentrație a ionilor Hg^{2+} mai mare decît concentrația ionilor Sn^{2+}, se observă un curent catodic, care corespunde reducerii ionilor de mercur după ecuația

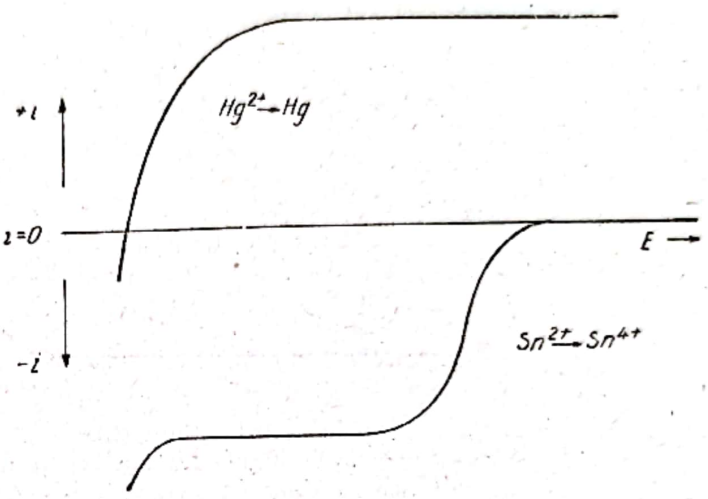


Fig. 1. — Depolarizantul catodic (Hg^{2+}) și cel anodic (Sn^{2+}), reacționează între ei în soluție.

$$Hg^{2+} + 2\ e \rightarrow Hg.$$

Dacă raportul concentrației este invers, atunci apare numai curentul anodic, cauzat de oxidarea ionilor Sn^{2+}, care sînt în cantitate mai mare, după ecuația

$$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2\ e.$$

2. Sînt însă cazuri cînd, cu toate că potențialul jumătății de treaptă a oxidării este mai negativ decît potențialul jumătății de treaptă a reducerii, se mențin ambii depolarizanți alături, în soluție. Acest fapt este posibil dacă viteza reacției lor chimice este lentă, de exemplu : Cu^{2+} și Sn^{2+} și dacă ei sînt legați într-un complex. Dacă însă în soluție există ioni de Cu^{2+} și Sn^{2+} liberi, atunci reacția chimică are loc foarte repede

$$Cu^{2+} + Sn^{2+} \rightarrow Cu + Sn^{4+},$$

ceea ce duce la același rezultat ca cel descris mai sus. Dacă însă acești cationi se găsesc într-un complex de citrat sau de tartrat ($E_{1/2}\ Cu^{2+} \rightarrow$ Cu

este — 0,25 V, $E_{1/2}$ $Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+}$ — 0,48 V (*ENC*), citratul avînd pH-ul de aproximativ 7), atunci în soluție ei pot exista concomitent.

Curba 1 din figura 2 reprezintă reducerea ionilor Cu^{2+} din complexul de citrat la Cu și curba 2, oxidarea corespunzătoare a ionilor Sn^{2+} din

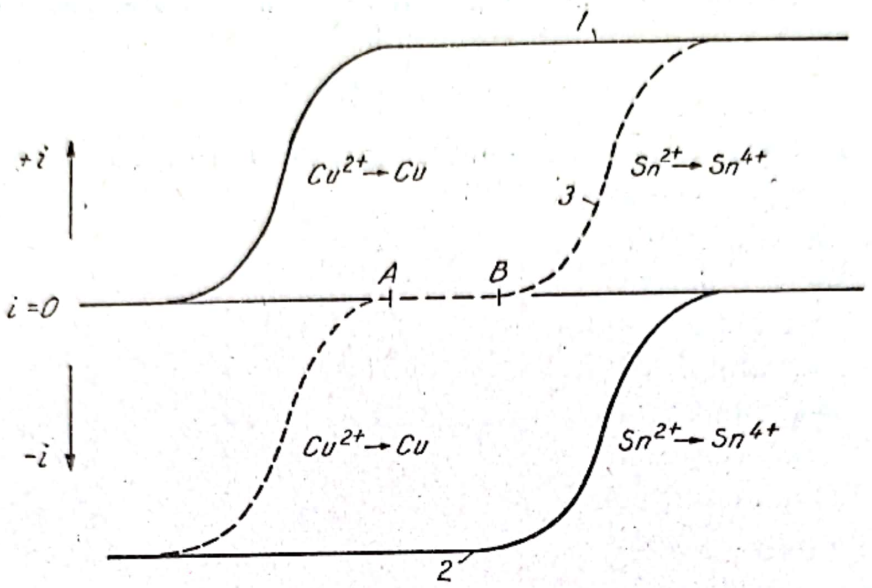


Fig. 2. — Depolarizantul catodic (Cu^{2+}) și cel anodic (Sn^{2+}), care sînt legați în complexul de citrat, nu reacționează împreună în soluție.
Curba *1* — în soluție sînt prezenți numai ionii Cu^{2+}; curba *2* — în soluție sînt prezenți numai ionii Sn^{2+} în aceeași concentrație; curba *3* — curba rezultantă în prezența ambilor ioni în aceeași concentrație.

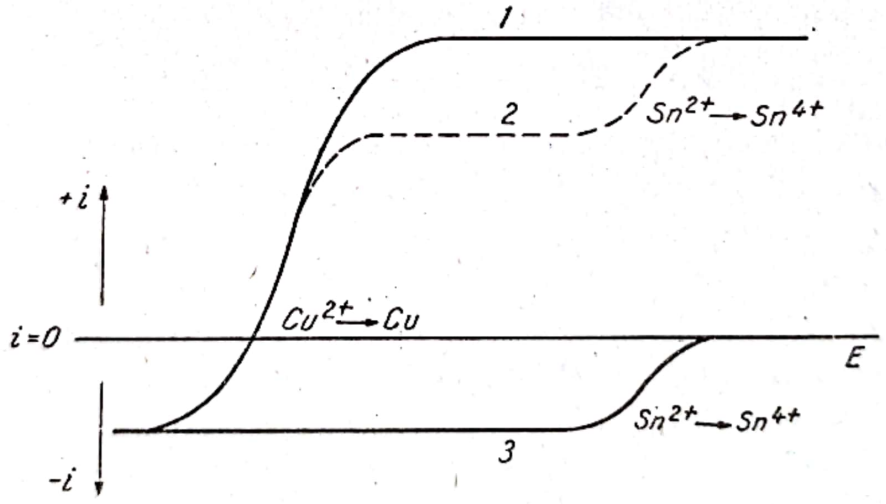


Fig. 3. — Același caz ca în fig. 2, numai concentrația în ioni Sn^{2+} este mai mică decît concentrația în ioni Cu^{2+}.

complexul corespunzător, la Sn^{4+}. Dacă în soluție se găsesc concomitent ionii Cu^{2+} și Sn^{2+} legați în complex, în aceeași concentrație, se obține curba 3 (punctată), care corespunde sumei algebrice a curbelor 1 și 2. Este sur-

prinzător, că prima treaptă a curbei 3, care corespunde *reducerii* $Cu^{2+} \rightarrow Cu$, se găsește sub linia zero a galvanometrului, adică în partea *anodică*. A doua treaptă a curbei 3, corespunzătoare oxidării complexului $Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+}$, este deasupra liniei zero a galvanometrului, deci de partea *catodică*. În partea curbei 3 între punctele *A* și *B* curentul nu trece de loc. În acest domeniu al potențialelor la electrodul de mercur picător se produce atît oxidarea cît și reducerea.

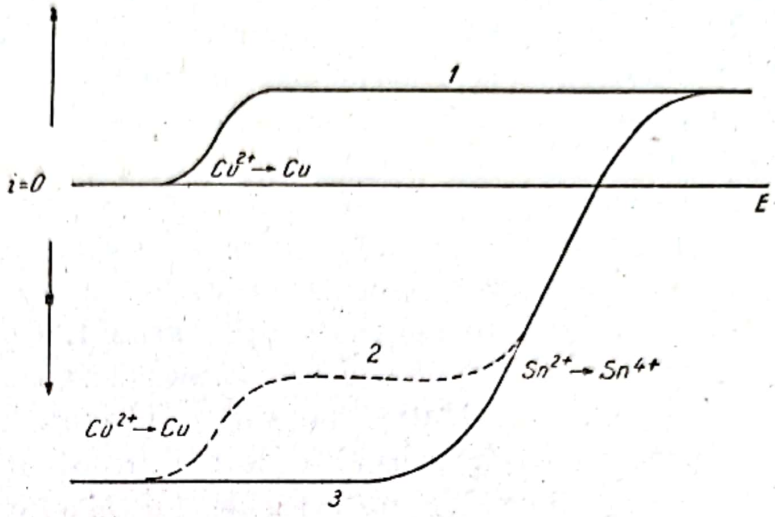


Fig. 4. — Același caz ca în fig. 2, numai concentrația în ioni Cu^{2+} este mai mică decît concentrația în ioni Sn^{2+}.

Dacă concentrația ambilor cationi nu este aceeași, atunci la o concentrație mai mare a ionilor Cu^{2+} se obține curba 2 din figura 3, sau la o concentrație mai mare a ionilor Sn^{2+} decît a ionilor Cu^{2+}, curba 2 din figura 4.

Acest fenomen extrem de interesant a fost observat pentru prima dată de M. Kalousek [1], care a găsit cîteva cazuri de asemenea

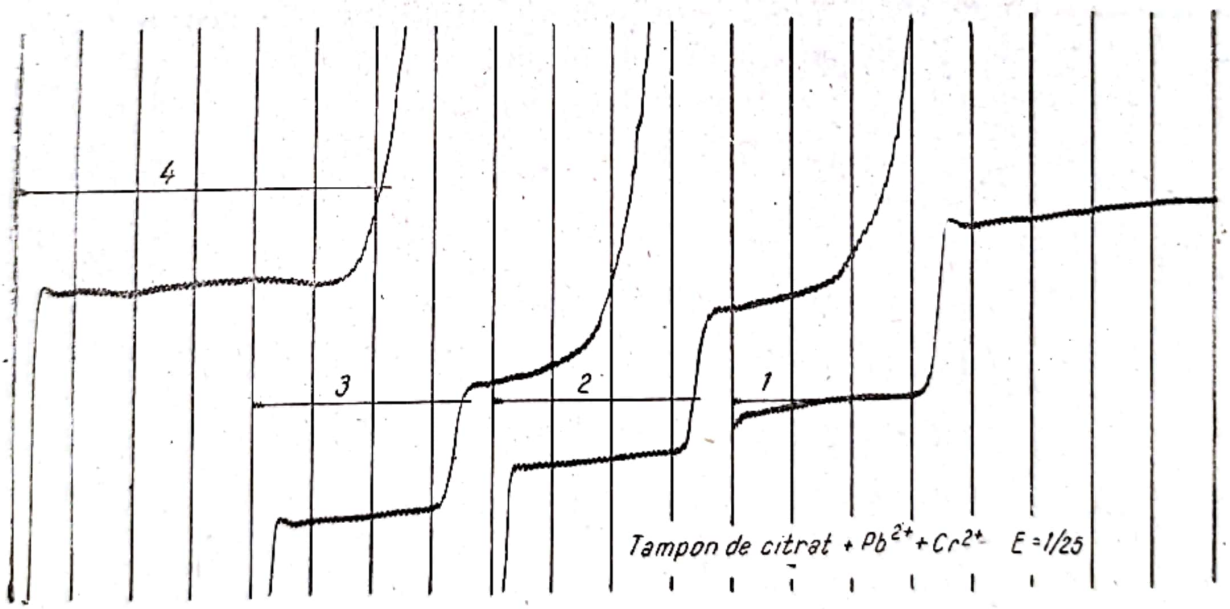


Fig. 5. — Treapta plumbului de partea anodică.
Curba *1* — în soluție tampon de citrat pH=7, $PbCl_2$ 10^{-3} N; curbele 2 — 3 — după adăugare de $CrCl_3$; *4* — în soluție tampon de citrat, pH = 7, $CrCl_3$ 10^{-3}N. Sensibilitatea 1/25; acumulatorul 2 V.

curenți micști și a dat interpretarea acestui fenomen. În figura 5 este arătat sistemul Pb^{2+} și Cr^{2+} în complex de citrat, unde fenomenul redu-

cerii $Pb^{II} \rightarrow Pb$ şi fenomenul oxidării $Cr^{II} \rightarrow Cr^{III}$ au loc în acelaşi timp, într-un anumit domeniu de potenţial (aproximativ de la — 0,6 la — 1,1 V). Curba 1 a fost obţinută cu o soluţie de Pb^{2+} 10^{-3} N, în soluţie tampon de citrat după îndepărtarea oxigenului. După adăugarea de Cr^{II} nu s-a format precipitat, cu toate că un reactiv atît de puternic cum este Cr^{II} ar fi trebuit să reducă Pb^{II} la plumb metalic. Prin aceste adăugări treapta plumbului trece treptat de partea anodică (curbele 2 şi 3 din figura 5) pînă ce devine aparent treaptă anodică. În domeniul tensiunii de la 0 la — 0,6 V se obţine curentul anodic pur, al fenomenului corespunzător oxidării $Cr^{II} \rightarrow Cr^{III}$ (ca la curba 4).

În domeniul tensiunii —0,6 la —1,1 V au loc însă la electrodul de mercur picător atît fenomenul de oxidare $Cr^{II} \rightarrow Cr^{III}$, ca la curba 4, cît şi fenomenul de reducere, ca la curba 1. Curbele 2 şi 3 se formează din compunerea curbelor 1 şi 4. M. Kalousek [1] a obţinut curbe asemănătoare cu soluţii de Cu^{2+} sau Cd^{2+} în soluţii tampon de citrat, folosind ca agent reducător fie soluţie de Cr^{II}, fie soluţie de Sn^{II}.

Independent de observaţiile lui Kalousek, mai tîrziu I. M. Kolthoff şi C. S. Miller [2] au găsit şi alte cazuri, pe care le-au denumit *potenţiale mixte*, deşi nu este vorba despre potenţiale mixte, ci despre curenţi micşti.

Un caz foarte potrivit ca exemplu pentru existenţa simultană a fenomenelor de oxidare-reducere (curenţi micşti) este reducerea oxigenului în prezenţa sulfului, în mediu alcalin.

Fenomenul de reducere este dat de ecuaţia

$$O_2 + 2e + 2\,H^+ \rightarrow H_2O_2$$

şi pentru fenomenul de oxidare este valabilă relaţia

$$Hg + S^{2-} \rightarrow HgS + 2\,e.$$

Fenomenul chimic în întregime este exprimat de ecuaţia

$$O_2 + Hg + S^{2-} + 2\,H^+ \rightarrow HgS + H_2O_2.$$

Reacţia totală nu poate avea loc în soluţie, ci numai la electrod.

Oxigenul se reduce în acest mediu la aproximativ —0,4 V la peroxid de hidrogen şi curentul lui de difuziune este aproape orizontal pînă aproape la —0,9 V (curba 1 din figura 6). Anionii de sulf acţionează prin depolarizarea anodică de la —0,8 V în sensul potenţialelor mai pozitive (curba 3 din figura 6). In prezenţa oxigenului şi sulfului se obţine, în domeniul potenţialului —0,4 pînă la —0,8 V, curentul de difuziune, care se compune aditiv din treapta de reducere a oxigenului şi treapta anodică a sulfului

(curba 2 din figura 6). Dovada că reacția între oxigen și sulf nu are loc în soluție este faptul, că dacă se îndepărtează din soluție oxigenul prin-

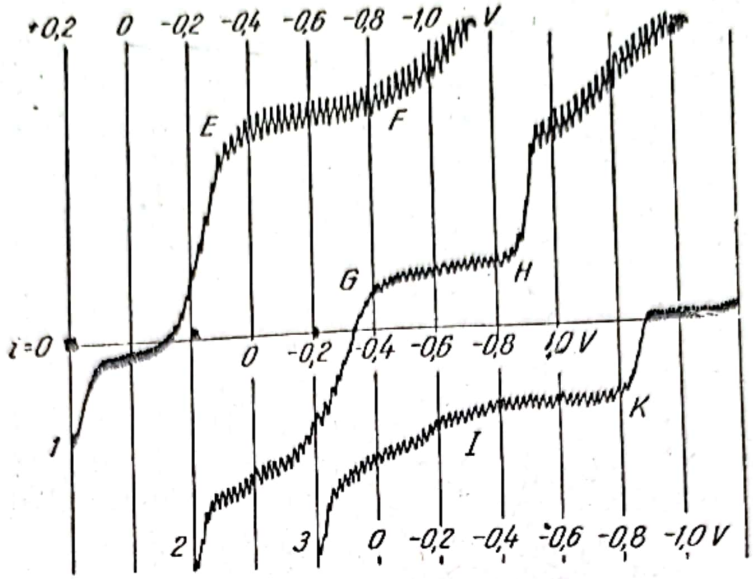


Fig. 6. — Treptele anodice ale sulfului acoperite de treapta catodică a oxigenului.
1 — NaOH 10^{-3}N, KCl 0,1 N, saturată cu aer; *2* — NaOH 10^{-3}N, Na_2S 10^{-3}N, KCl 0,1 N, saturată cu aer; *3* — Na_2S 10^{-3} N, KCl 0,1 N fără aer. Sensibilitatea 1/20; acumulatorul 4 V.

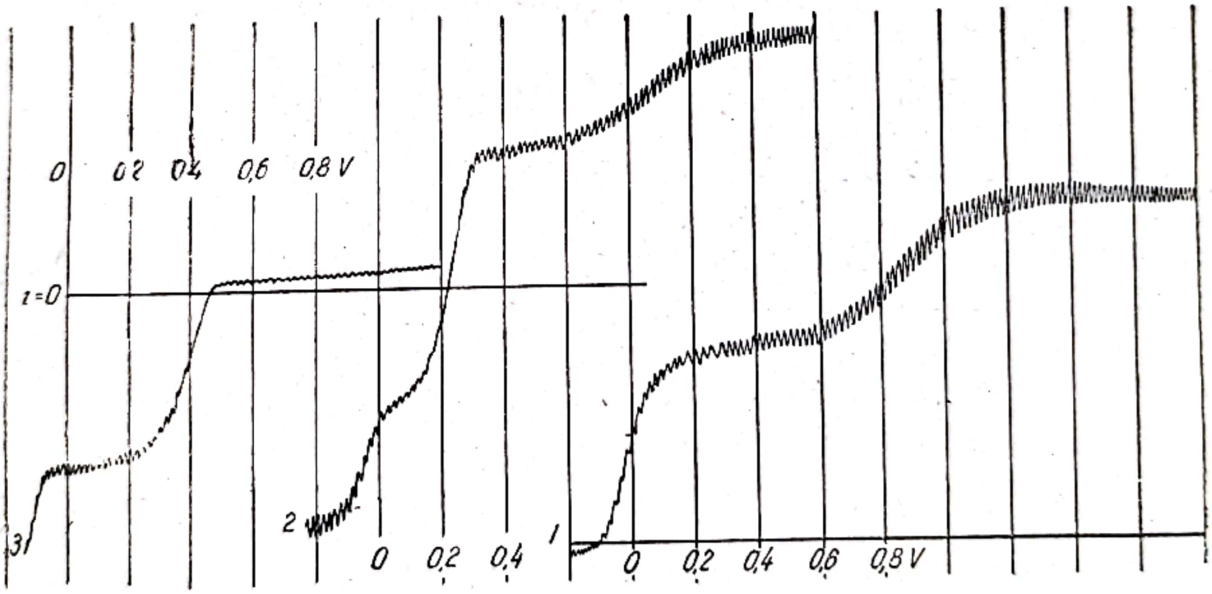


Fig. 7. — Treptele catodice ale oxigenului acoperite de treapta anodică a cianului.
Curba *1* — K_2SO_4 0,01 N în prezența aerului; sensibilitatea 1/30; curba *2* — K_2SO_4 0,01 N, KCN 0,001 N în prezența aerului; sensibilitatea 1/40; curba *3* — soluția 2, după îndepărtarea oxigenului; acumulatorul 4 V.

tr-un curent de gaz inert, se obține curba 3. Barbotînd aer în soluție, se obține din nou curba 2. O suprapunere asemănătoare a doi curenți de difuziune inverși apare în prezența oxigenului și a cianului (figura 7).

Scanned with OKEN Scanner

Curba anodică a cianilor corespunde formării complexului cu mercurul la potenţialul de circa —0,2 V (curba 3 din figura 7). Curba catodică a oxigenului începe în condiţiile date la + 0,1 V. În domeniul potenţialului de la + 0,1 pînă la —0,2 V, au loc din nou simultan ambele fenomene şi se naşte curentul comun, corespunzător ambelor fenomene. Dacă concentraţia ionilor de cian este mai mare, atunci acest curent este anodic şi treapta oxigenului se formează în partea anodică (curba 2 din figura 7).

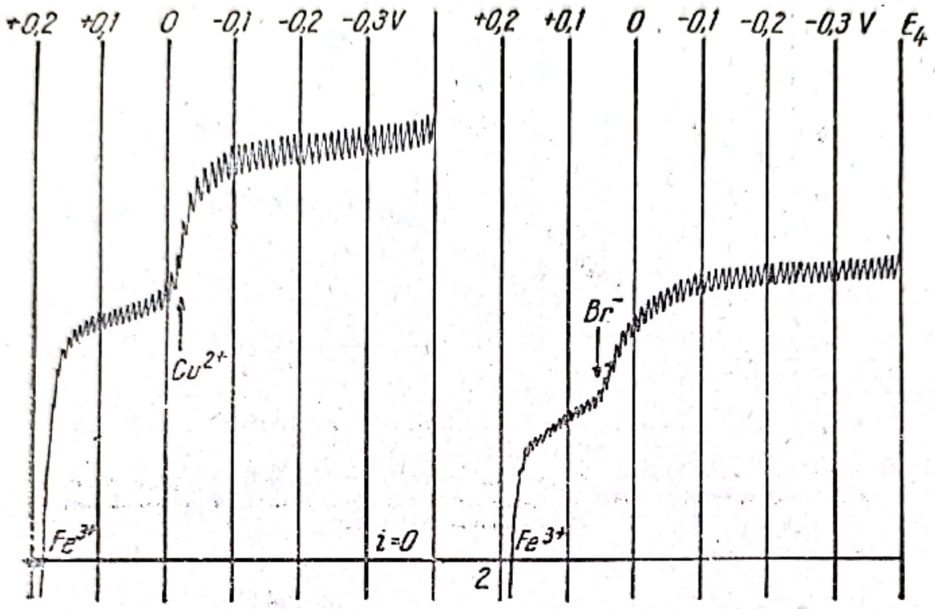


Fig. 8.

Acoperirea *1* — a ionilor de cupru; *2* — a ionilor de brom de reducerea Fe^{3+}.

O comportare asemănătoare a fost găsită de I. M. Kolthoff şi C. S. Miller [2] la reducerea chinonei în prezenţa cianului, în soluţie tampon de pH = 4,7. Curenţii micşti au fost găsiţi în soluţiile de oxigen şi cisteină în soluţie alcalină sau de oxigen şi acid ascorbic.

În mod general, se poate trece treapta catodică în partea anodică, dacă se efectuează simultan în soluţie oxidarea amalgamelor sau a unor astfel de substanţe (în acest caz nu este voie însă să se ajungă la o reacţie chimică rapidă), a căror potenţiale de jumătate de treaptă sînt mai negative decît potenţialul de jumătate de treaptă al substanţei care se reduce. Din contra, dacă reducerea se produce la potenţiale mai pozitive, atunci treapta de oxidare mai negativă trece în partea catodică, atîta timp cît nu are loc o reacţie chimică rapidă în soluţie.

Din datele experimentale menţionate şi din consideraţii teoretice reiese, că curentul ce străbate electrodul de mercur picător se poate compune aditiv din curentul anodic şi curentul catodic. Este valabilă atunci aceeaşi însumare pentru treptele anodice şi catodice, care este valabilă

pentru compunerea fie numai a curbelor catodice, fie numai a celor anodice. Dacă curentul înregistrat polarografic este egal cu zero, nu înseamnă însă, că în soluție nu există depolarizant; soluția poate conține cantități echivalente de agent oxidant și agent reducător care reacționează lent între ele. În mod practic, cazurile amintite nu se întîlnesc prea des.

Ca urmare a curenților micști, se poate ajunge însă la schimbarea treptelor, după cum reiese din figura 8, unde este reprezentată influența unei cantități mici de ioni de brom asupra treptei catodice a fierului trivalent. După poziția pe axa potențialului, această treaptă corespunde treptei catodice a cuprului; ea aparține însă treptei anodice a ionilor de brom.

Pentru practică, este importantă formarea curentului mixt al ionilor de taliu și cian. Curba ionilor Tl^+, a cărei jumătate de treaptă este la $-0{,}5$ V într-un exces de cian trece de partea anodică (activitatea depolarizantă anodică a cianului este la $-0{,}6$ V). De aceea, potențialul jumătății de treaptă a taliului, care se întrebuințează adesea în polarografie ca potențial de referință pentru determinarea potențialului păturii de mercur de pe fundul vasului, deoarece, în majoritatea diferitelor medii este de cele mai multe ori constant, nu poate fi întrebuințat pentru acest scop în mediu de cian.

BIBLIOGRAFIE

1. M. KALOUSEK, Collection, *11*, 592 (1939).
2. I. M. KOLTHOFF, C. S. MILLER, J. Am. Chem. Soc., *62*, 2171 (1940).
3. R. BRDICKA, Z. Elektrochem., *47*, 314 (1941).

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL XV

REACŢIONAREA PRODUSELOR DE DEPOLARIZARE CU ALŢI DEPOLARIZANŢI

S-a arătat în capitolul precedent, că dacă în soluție există mai mulți depolarizanți, atunci curentul total de difuziune este suma curenților de difuziune a depolarizanților în parte (principiul aditivității curenților de difuziune).

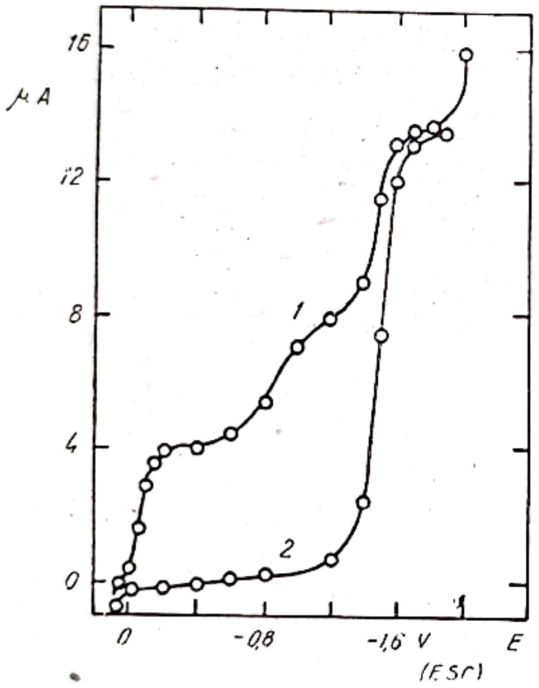


Fig. 1. — Influența reducerii anterioare a oxigenului asupra curentului de difuziune a ionilor de hidrogen.

Curba *1* — după saturarea soluției cu aer; curba *2* — HCl 10^{-3} N în atmosferă inertă.

În acest capitol se vor arăta pe scurt cazurile cînd legea aditivității nu este valabilă.

Dacă se polarografiază, de exemplu, soluția HCl 0,001 N în KCl 0,1 N într-o atmosferă inertă, se obține curba 2 din figura 1, care aparține reducerii ionilor de hidrogen. Dacă inregistrăm curba aceleiaşi soluții la aer, se obține curba 1. Curentul total de difuziune este acelaşi atît în prezența oxigenului cît şi fără oxigen. Curentul corespunzător descărcării ionilor de hidrogen este însă în cazul al doilea, micşorat. Aceasta se întîmplă din cauză că produsul reducerii oxigenului, anume ionii de hidroxil, care se formează la electrod şi difuzează înapoi în soluție, neutralizează ionii de hidrogen, care difuzează spre electrod. La o concentrație mică a ionilor de hidrogen, treapta hidrogenului, ca urmare a neutralizării, nu apare. Asupra

acestui fenomen au atras atenția pentru prima dată W. Kemula și M. Michalski [1].

În general, fenomenul apare totdeauna dacă două fenomene electrolitice diferite au loc consecutiv și produsul transformării electrochimice a unui depolarizant reacționează cu al doilea depolarizant.

Condiția pentru raportul de concentrație a depolarizanților, la care apare o curbă mai negativă, a fost dedusă de E. F. Orlemann și I. M. Kolthoff [2]. Ea va fi demonstrată din nou la un caz ales.

Curgerea difuziunii moleculelor de oxigen este proporțională cu produsul $D_{O_2}^{1/2} C_{O_2}$ și în mod asemănător curgerea difuziunii ionilor de hidrogen cu expresia $D_{H^+}^{1/2} C_{H^+}$, unde D reprezintă coeficienții de difuziune și C — concentrațiile acestor substanțe în soluție. Prin reducerea moleculei de oxigen se formează 4 ioni de hidroxil

$$O_2 + 2H_2O + 4\,e \rightarrow 4\,OH^-.$$

Totdeauna un ion de hidroxil reacționează cu unul de hidrogen formînd apă. Treapta de hidrogen începe să crească abia atunci, cînd curgerea difuziunii ionilor de hidrogen este de 4 ori mai mare decît curgerea difuziunii oxigenului, adică

$$4\,D_{O_2}^{1/2} C_{O_2} = D_{H^+}^{1/2} C_{H^+}.$$

Dacă se notează în general cu R depolarizantul avînd coeficientul de difuziune D_R și cu n numărul protonilor corespunzător reducerii unei molecule a depolarizantului, atunci se poate scrie

$$\frac{C_{H^+}}{C_R} = n \sqrt{\frac{D_R}{D_{H^+}}}. \qquad (1)$$

Deoarece coeficientul de difuziune a ionilor de hidrogen este aproximativ de patru ori mai mare decît coeficientul de difuziune a oxigenului, condiția menționată este satisfăcută, dacă la un mol de oxigen corespund circa doi moli de ioni de hidrogen.

La reducerea compușilor organici în soluții care nu sînt tamponate se poate să se determine din ecuația (1) după adăugare de acid mineral, cîți protoni sînt necesari la reducerea unei molecule.

Schimbările cauzate de variația pH-ului la electrod și apariția treptelor deformate și despărțite au fost descrise în capitolul XIII.

Așa cum reacționează ionii de hidroxil eliberați la suprafața electrodului la reducerea oxigenului, cu ionii de hidrogen, tot așa reacționează și cu cationii metalelor care formează hidroxizi greu solubili.

Un raport analog celui menționat pentru interferența ionilor de hidrogen și depolarizant care consumă ionii de hidrogen, se poate deduce

în mod simplu pentru doi depolarizanţi aleşi, atît timp cît produsul de reducere al unuia din depolarizanţi reacţionează cu al doilea depolarizant.

Diferite tipuri de acţionare reciprocă a depolarizatorilor au fost descrise în mod detaliat de W. Kemula şi Z. R. Grabowski [3]. W. Kemula [4] denumeşte diferenţa dintre curentul limită fără un al doilea depolarizant şi curentul observat în prezenţa celui de-al doilea depolarizant curent limită *ascuns*, o nomenclatură care nu este prea potrivită.

BIBLIOGRAFIE

1. W. Kemula, M. Michalski, Roczniki Chem., *16*, 533 (1936).
2. E. F. Orlemann, I. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., *64*, 1044 (1942).
3. W. Kemula, Z. R. Grabowski, Compt. rend. Soc. Sci. et Lettres Varsovie, classe III, Sci. mat. phys., 78 (1951); Roczniki Chem., *26*, 266 (1952).
4. W. Kemula, *Sprawozdan. Towarzystwa Naukowego Warszawskiego Wydz. III nauk matematycznofizycznych*, 1947.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL XVI

REDUCEREA ANIONILOR ȘI DISCONTINUITATEA PE CURBELE LOR POLAROGRAFICE

La electrodul de mercur picător poate avea loc nu numai reducerea cationilor liberi, ci şi reducerea particulelor complexe cu *atom central de metal*, încărcate negativ (de exemplu, $Fe(C_2O_4)^{3-}$ reacţie care foarte des este reversibilă. În acest capitol se va considera reducerea unor anioni „*adevăraţi*" de exemplu : IO_3^- ; BrO_3^- ; NO_3^- ; NO_2^- ; $S_4O_6^{2-}$; $S_5O_6^{2-}$; $S_2O_8^{2-}$, reacţie care totdeauna este reversibilă.

Primul care a studiat reducerea polarografică a anionilor a fost A. Rylich [1]. În figura 1 este reprezentată treapta de reducere a anionului iodat, care aparţine reacţiei electrodice

$$IO_3^- + 6\,e \rightarrow I^- + 3O^{2-},$$

anionii de oxigen reacţionează îndată cu apa, formînd ioni de hidroxil.

Înălţimea treptei corespunde cazului de acceptare a 6 electroni, însă forma curbei este prelungită ; coeficientul unghiular al analizei logaritmice [2], [3] este mult mai mare decît ar corespunde pentru $n = 6$ şi treapta se găseşte la potenţiale mult mai negative, decît potenţialul normal.

Potenţialul normal al sistemului IO_3^-/I^- este $E_{IO_3^-/I^-} = +0{,}80$ V în mediul acid şi $-0{,}02$ V(ENC) în mediu alcalin, în timp ce treapta polarografică este la $-1{,}05$ V în KCl 0,1 N, faţă de ENC, ceea ce demonstrează că fenomenul electrodic este ireversibil.

La fel are loc şi reducerea anionului bromat.

Trebuie menţionată influenţa valenţei electrolitului de bază asupra treptei de reducere a anionilor, fapt arătat deja de A. Rylich [1].

Potenţialele de reducere (măsurate prin tangenta sub un unghi de 45°) a iodaţilor şi bromaţilor sînt :

în soluţiile de cloruri sau hidroxizi alcalini 0,1 N

$$E_{IO_3^-} = -1{,}09 \text{ V şi } E_{BrO_3^-} = -1{,}66 \text{ V},$$

în soluţiile cationilor bivalenţi (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}) 0,1 N

$$E_{IO_3^-} = -0{,}84 \text{ V şi } E_{BrO_3^-} = -1{,}31 \text{ V}$$

şi în $LaCl_3$ 0,01 N

$$E_{IO_3^-} = -0{,}40 \text{ V şi } E_{BrO_3^-} = -0{,}63 \text{ V } (ENC).$$

După acidularea soluţiei cu un acid mineral apare o treaptă mai pozitivă, care aparţine reducerii acidului nedisociat. Comportarea polarografică a acidului iodic şi bromic a fost studiată de V. Čermák [4].

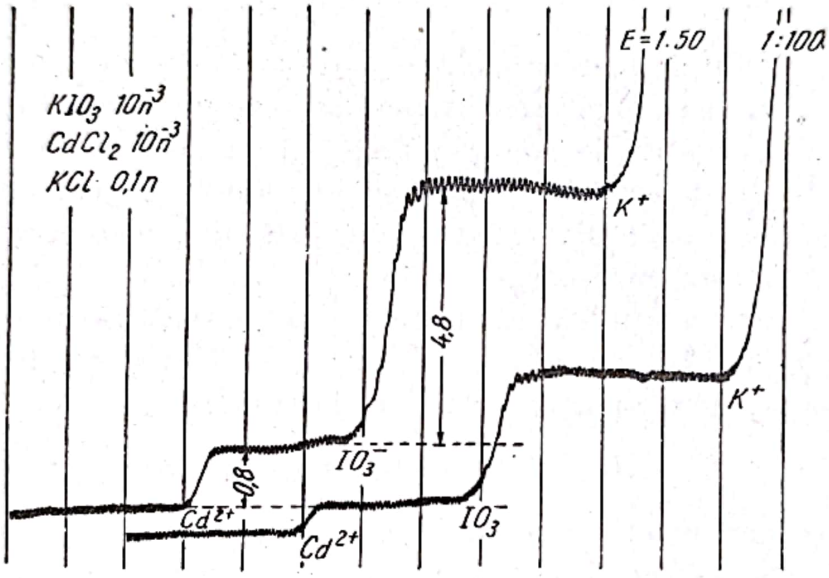


Fig. 1. — Treapta de reducere a anionului iodat şi a ionului de cadmiu, KJO_3 10^{-3}N, $CdCl_2$ 10^{-3}N în KCl 0,1N. Sensibilitatea 1/50 şi 1/100; acumulatorul 4 V.

La unii anioni deplasarea treptei spre potenţiale mai pozitive este influenţată şi de concentraţia electrolitului indiferent (figura 2), iar în cazul aceleiaşi valenţe şi de greutatea atomică a cationului electrolitului indiferent (figura 3); acest fenomen a fost descris de exemplu, la anionul tritionat de către I. Žežula [5]. Deplasarea treptei anionului tritionat spre potenţiale mai pozitive, la aceeaşi concentraţie a anionilor de clorură (0,2 m) merge în ordinea $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$, după cum arată deplasarea potenţialului tangentei: (figura 3) în LiCl, $E = -1{,}89$ V; în NaCl, $E = -1{,}65$ V; în KCl, $E = -1{,}42$ V; în Rb_2SO_4, $E = -1{,}32$ V; în CsCl, $E = -1{,}13$ V (ENC).

Scanned with OKEN Scanner

După cum se observă din figura 3, în clorura de litiu şi de sodiu treapta nu este de loc dezvoltată; de aceea, pentru ilustrarea influenţei

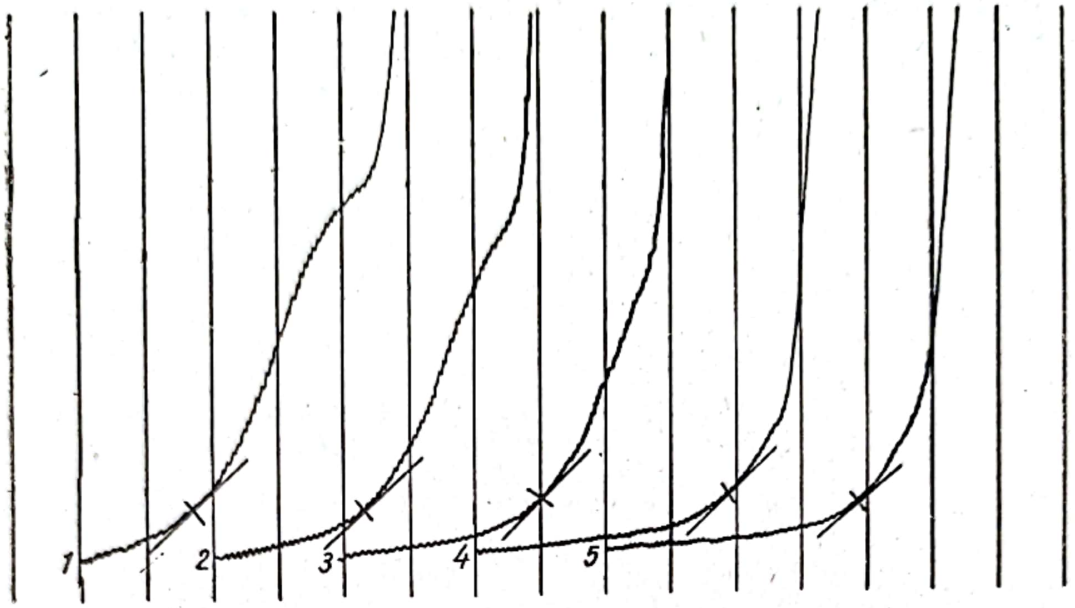


Fig. 2.— Deplasarea treptei $K_2S_3O_6$ sub influenţa variaţiei concentraţiei electrolitului indiferent. $K_2S_3O_6$ 5.10^{-4} m. Concentraţia NaCl este treptat micşorată. *1* — 0,95 m; *2* — 0,48 m; *3* — 0,24 m; *4* — 0,12 m; *5* — 0,06 m. 200 mV/absc. curbei de la — 1,0 V (*ENC*); sensibilitatea 1/40, h = 50 cm.

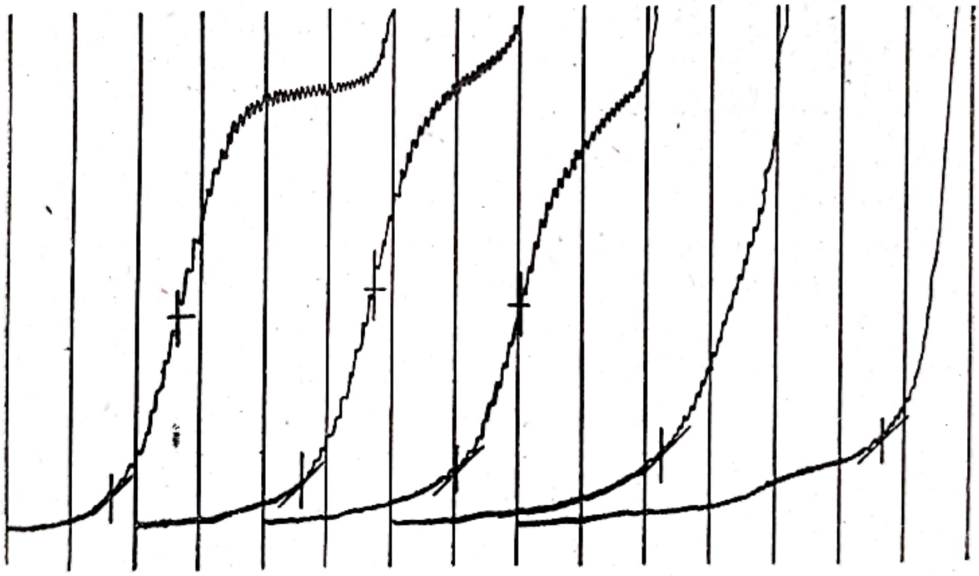


Fig. 3. — Deplasarea treptei $K_2S_3O_6$ sub influenţa caracterului electrolitului indiferent. $K_2S_3O_6$ 10^{-3}m. Electrolitul indiferent, de la dreapta la stînga: *1* — CsCl 0,2 m; *2* — Rb_2SO_4 0,1 m; *3* — KCl 0,2 m; *4* — NaCl 0,2 m; *5* — LiCl 0,2 m. 200 mV/absc. curbei de la — 0,8 V (*ENC*); sensibilitatea 1/50, h = 50 cm.

cationilor a fost ales potenţialul tangentei, ţinînd seamă că potenţialul jumătăţii de treaptă în aceste două cazuri, nu a putut fi măsurat; de asemenea, aşa cum arată primele trei curbe din figura 3, potenţialul

jumătăţii de treaptă este puternic influenţat de greutatea moleculară a metalului alcalin. Analog cu sărurile metalelor alcaline se comportă şi sărurile alcalino-pămîntoase prin influenţa lor asupra treptei tritionatului [5]. În ordinea $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, treapta anionilor se deplasează spre potenţiale mai pozitive, în acelaşi timp depinzînd din nou de concentraţia sării întrebuinţate.

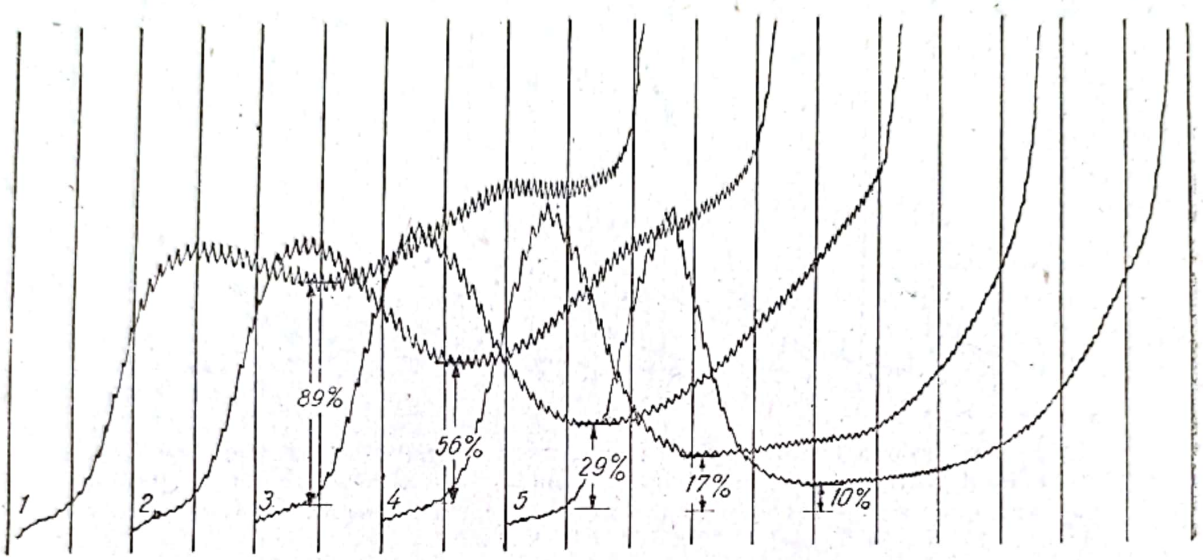


Fig. 4. — Influenţa concentraţiei electrolitului indiferent asupra caracterului şi profunzimii minimului. $K_2S_4O_6$ 5.10^{-4}m. Concentraţia LiCl micşorată treptat: *1* — 0,95 m; *2* — 0,48 m; *3* — 0,24 m; *4* — 0,1 m; *5* — 0,05 m; *6* — 0,01 m. Înălţimea minimului este dată în procente de curent limită. Curbele de la 0,0 V (*ENC*) 208 mV/absc.; sensibilitate 1/40, h = 50 cm.

În cazul anionilor, a căror reducere începe la potenţiale mai pozitive decît este potenţialul zeroului electrocapilar, se observă uneori la concentraţii mici ale electrolitului de bază fenomenul următor: la potenţiale mai negative decît este zero electrocapilar, adică la interfaza încărcată negativ a electrodului picător, curentul începe să se micşoreze sub formă de minim (v. figura 4). Acest fenomen a fost determinat pentru prima dată de T. A. Krjukova [6] la reducerea persulfatului; el a fost observat şi la alţi anioni, ca de exemplu, la periodat [7], tetrationat [5], pentationat [8] şi la anionii complecşi ai metalelor [9], [10], [11].

O deosebită atenţie a fost consacrată reducerii polarografice a azotaţilor şi azotiţilor, [12], [13], [14], [15], [16], [17], [18], [19], [20], [21], [22], [23], [24], [25] la care se manifestă clar influenţa valenţei şi la care a fost observată prima dată discontinuitatea la curbele polarografice, care va fi descrisă amănunţit mai tîrziu. În exces de săruri de sodiu sau de potasiu, treapta azotaţilor nu este vizibilă. Numai în săruri de litiu sau de tetraalchilamoniu se poate observa treapta puţin dezvoltată

a azotaţilor. Trepte acceptabile pentru măsurarea azotaţilor şi azotiţilor pot fi obţinute abia în prezenţa cationilor polivalenţi. Treapta de reducere a azotaţilor în soluţiile de cloruri 0,1 N a cationilor menţionaţi mai jos începe la potenţialul

La^{3+}	Ce^{3+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	$(CH_3)_4N^+$	Li^+
−1,22	−1,23	−1,74	−1,78	−1,79	−2,15	−2,17 V (*ENC*)

Anionii cu mai multe valenţe, cum sînt SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, acţionează în sens opus influenţei cationilor şi pot să suprime cu totul treapta azotaţilor sau azotiţilor. Valoarea maximă a curentului (curentul de difuziune) poate fi obţinută într-un exces de 50 ori mai mare de cationi trivalenţi, cînd are loc reducerea la un amestec de NH_2OH şi NH_3.

Pînă în prezent mecanismul reducerii anionilor ce conţin oxigen nu este complet lămurit.

După cercetările de pînă acum se pot spune următoarele:

1. acceptarea totală a cîtorva electroni nu are loc deodată; reacţia totală poate fi considerată ca un şir de reacţii rapide, consecutive, cu caracter atît electrolitic, cît şi chimic. La unele dintre aceste reacţii iau parte ioni de hidrogen, ceea ce se manifestă prin influenţarea constantei curentului de difuziune nu numai de către concentraţia ionilor de hidrogen din soluţie, ci şi de concentraţia depolarizantului, a cationilor electrolitului de bază etc.;

2. avînd în vedere că reacţiile consecutive menţionate au loc la interfaza electrodică, reacţia totală este foarte sensibilă la variaţia compoziţiei stratului dublu electric. Cea mai mare influenţă o au: *a*) intensitatea cîmpului electric adică variaţia potenţialului cu distanţa $-I = \frac{dV}{dx}$ (uşurinţa cu care cationii polivalenţi influenţează reducerea anionilor), *b*) neomogenitatea cîmpului electric $-\frac{dI}{dx} = \frac{d^2V}{dx^2}$ (explicaţia apropierii anionilor spre electrod şi discontinuităţile), *c*) semnul sarcinii dublului strat electric de partea soluţiei (minimele la curbele de reducere ale anionilor);

3. influenţa cationilor polivalenţi asupra structurii anionilor din soluţie este neînsemnată;

4. apropierea anionilor de electrod pare a fi influenţată de acţiunea electrostatică; în apropierea electrodului anionii se supun acestor influenţe sub forma deformată (bipolară), sau sub forma perechilor de ioni, de asemenea cu caracter bipolar.

Reducerea anionilor este deci condiţionată de atracţia lor de către stratul dublu. Anionii care se reduc la valori pozitive ale potenţialului

Scanned with OKEN Scanner

(persulfat, tetrationat) sînt atraşi prin forţe electrostatice, spre interfaza încărcată pozitiv, însă cînd semnul sarcinii interfazei se schimbă, luînd valori negative (la potenţialele mai negative decît zero electrocapilar) se produce respingerea anionilor şi curentul se micşorează (v. figura 4). Aceasta este arătată de variaţia potenţialului, la care se ajunge la micşorarea curentului, cu metalul electrodului. Micşorarea curentului începe la electrodul de mercur la —0,6 V, la cel de plumb [26] la —1,0 V şi la cel de cadmiu la —1,2 V. Aceste potenţiale corespund cu potenţialul zeroului electrocapilar al acestor metale [28]. În mod asemănător se produce deplasarea începutului micşorării şi sub influenţa anionilor deformabili, care după cum se ştie, deplasează vîrful parabolei electrocapilare.

A. N. Frumkin împreună cu colaboratorii [11], [29], [30] explică mersul curbelor anionilor prin imaginea încetinirii reacţiilor electrodice şi influenţa potenţialului ψ_1 (potenţialul la distanţa razei ionului a particulei reactive de la electrod), care depinde de compoziţia soluţiei, de viteza reacţiei electrodice (v. capitolul XVIII) etc.

DISCONTINUITATEA LA CURBELE POLAROGRAFICE ALE ANIONILOR

M. Tokuoka şi J. Růžička [12], [13] au observat că la reducerea azotaţilor sau azotiţilor în prezenţa clorurii de lantan, adesea curentul, la un anumit potenţial, atinge valoarea curentului limită discontinuu. J. Mašek [20], [21],]22], [23], printr-un studiu polarografic şi oscilografic, a reuşit să arate condiţiile de reproducere pentru apariţia şi îndepărtarea discontinuităţii (după aceea curentul are o creştere exponenţială normală).

El a mai arătat că discontinuitatea nu este specifică numai azotaţilor şi azotiţilor, ci se întîlneşte şi la ceilalţi anioni care conţin oxigen (IO_3^-, BrO_3^-).

O curbă tipic discontinuă a azotaţilor este curba 1 din figura 5. În partea de sus a curbei apare a doua curbă, care se explică [24] prin reducerea hidroxil-aminei la amoniac. La curba 2 se poate observa, că prin alcalinizarea soluţiei discontinuitatea dispare. Celelalte curbe, 3 şi 4 arată că prin acidularea treptată a soluţiei, discontinuitatea se deplasează spre valori mai negative şi că se poate ajunge la reducerea azotaţilor abia atunci, cînd ionii de hidrogen din jurul electrodului sînt îndeajuns de epuizaţi. Din figura 6 se observă că discontinuitatea dispare complet şi curba capătă forma exponenţială obişnuită, dacă mediul electrodului picător este alcalinizat înainte de reducerea oxigenului (curba 3 din figura 6). Un alt fenomen de neregularitate, care este legat de disconti-

Scanned with OKEN Scanner

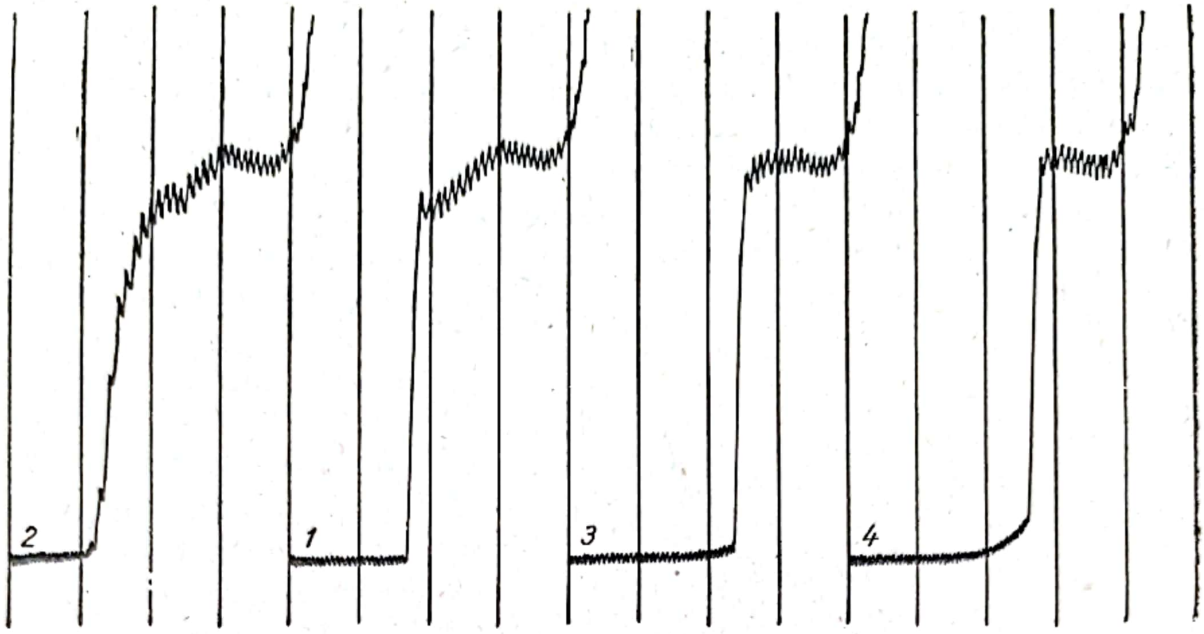


Fig. 5. — Influența pH-ului soluției asupra reducerii discontinue a azotaților.
1 — 15 ml KCl 0,1 m + 1 ml $LaCl_3$ 0,5 m + $NaNO_3$ 0,51 m; *2* — 15 ml KCl 0,1 m + 1 ml $LaCl_3$ 0,5 m + $NaNO_3$ 0,51 m + 0,1 ml NaOH 0,1 m; *3* — 15 ml KCl 0,1 m + 1 ml $LaCl_3$ 0,5 m + $NaNO_3$ 0,51 m + 0,15 ml HCl 0,1 m; *4* — 15 ml KCl 0,1 m + 1 ml $LaCl_3$ 0,5 m + $NaNO_3$ 0,51 m + 0,05 ml HCl 0,1 m. S-a început de la — 1,0 V, 200 mV/absc.; sensibilitatea 1/70.

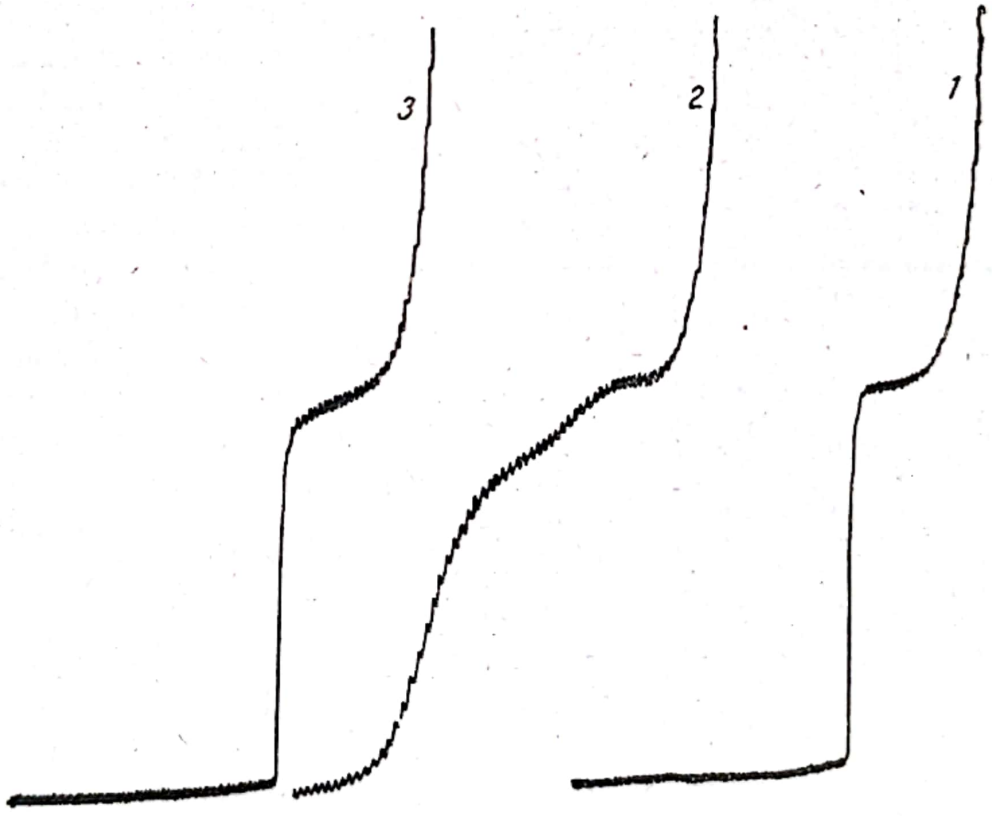


Fig. 6. — Influența reducerii oxigenului asupra reducerii discontinue a azotaților.
1 — $LaCl_3$ 0,1 m, $NaNO_3$ 10^{-3} m, soluția barbotată cu azot; *2* — $LaCl_3$ 0,1 m, $NaNO_3$ 10^{-3} m, soluția barbotată cu oxigen; *3* — $LaCl_3$ 0,1 m, $NaNO_3$ 10^{-3} m, soluția barbotată cu azot. S-a început de la —1,0 V, 200 mV/absc.; sensibilitate 1/100.

Scanned with OKEN Scanner

nuitate, este aşa numitul fenomen *histeresis*. În figura 7, care arată acest fenomen, se poate observa, că creşterea bruscă a curentului are loc la potenţiale mai pozitive dacă curba polarografică este înregistrată invers, adică de la potenţiale mai negative spre cele mai pozitive.

Fenomenul de histeresis şi studiul curbelor $i-t$ au demonstrat convingător, că se ajunge la transportul produsului de reacţie de la picătură la picătură, aşa după cum s-a confirmat mai tîrziu şi în cazul altor fenomene (v. capitolul VII).

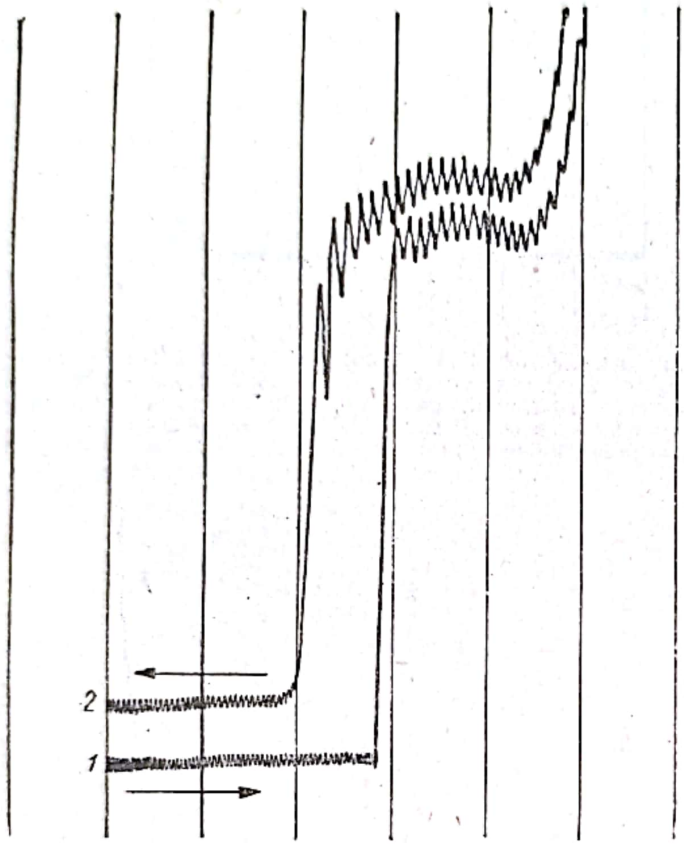


Fig. 7. — Histeresis-ul curbei polarografice.
1 — $LaCl_3$ $3 \cdot 10^{-2}$ m, $NaNO_3$ $6 \cdot 10^{-4}$ m. înregistrarea de la potenţialele pozitive spre cele negative; *2* — Aceeaşi soluţie înregistrată în sens invers. S-a început de la — 1,0 V, 200 mV/absc.; sensibilitate 1/50.

J. Mašek [20], [21], [22], [23], pe baza unui material experimental bogat dă explicaţia discontinuităţii. El arată că în primul rînd este necesar să se ia în considerare, că discontinuitatea apare numai în prezenţa cationilor trivalenţi (sau polivalenţi). La aceasta acţionează două influenţe contrare. Datorită cationilor trivalenţi, reducerea anionilor este uşurată, dar în acelaşi timp ea este împiedicată de neregularitatea decurgerii căderii de potenţial în jurul electrodului de mercur. În prezenţa cationilor monovalenţi sau bivalenţi, acest curs al căderii de potenţial este dat de curbele I şi II (figura 8). Dacă se consideră potenţialul din interiorul soluţiei egal cu zero, la cationii monovalenţi şi bivalenţi cîmpul stratului dublu este negativ la oricare distanţă de la electrod, astfel încît partea pozitivă a dipolului poate fi atrasă de electrod. În prezenţa cationilor trivalenţi (curba III din figura 8), ξ este însă potenţial pozitiv şi partea pozitivă a dipolului este respinsă. Anionii sînt atraşi prin capătul negativ al dipolului în partea unde neomogenitatea polului este mai mare (punctul C_{III}). Mai mult, dipolul nu poate ajunge în apropierea electrodului, deoarece îndată ce polul său negativ, prin care este atras la electrod, ajunge în locul C_{III}, forţele de atracţie încetează de a mai acţiona asupra lui şi

în apropierea electrodului încep să se valorifice forţele de respingere. Totuşi, o parte a anionilor, cu energie cinetică mare pătrunde prin această barieră şi astfel începe reacţia electrodică. Învingerea acestei bariere însă este în legătură cu un anumit lucru mecanic, care se manifestă prin deplasarea curbei spre potenţiale mai negative. Această barieră poate fi îndepărtată prin alcalinizarea picăturii (ajunge să se polarografieze la aer, cînd prin reducerea oxigenului se formează ionii OH^-) cu ajutorul

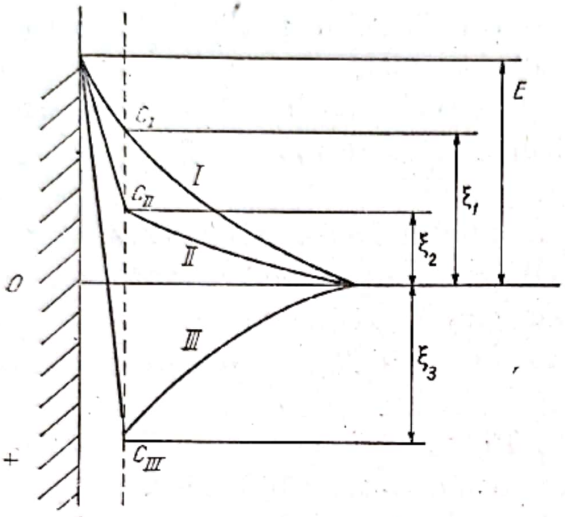


Fig. 8. — Decurgerea căderii de potenţial în jurul electrodului în prezenţa unor cationi polivalenţi.

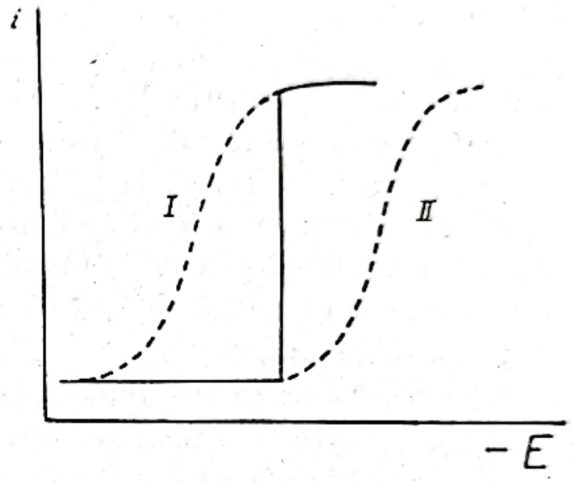


Fig. 9. — Curba punctată *I* corespunde reducerii frînate a azoţaţilor, curba *II* — reducerii frînate. Trecerea discontinuă între ambele curbe la îndepărtarea frînării reducerii este însemnată prin linia neîntreruptă.

cărora sînt precipitaţi ionii La^{3+} (curba I, figura 9), care sînt cauza frînării reducerii. Dacă se lucrează în atmosferă inertă, datorită barierii, reducerea anionului se face la potenţiale mai negative; se formează ioni de hidroxil (la electroreducerea unei singure particule NO_3^- se formează la suprafaţa electrodului 9 ioni OH^-) care, în parte, precipită ionii de La^{3+} şi astfel bariera se micşorează. Aşa se ajunge la reducerea altor ioni de azotat şi întreg procesul se repetă; cantitatea ionilor OH^- creşte considerabil şi se ajunge la îndepărtarea frînării reacţiei. Curba reacţiei frînate a anionului azotat (curba II din figura 9) trece foarte repede (la o singură picătură aceasta este discontinuă) la curba care ar fi obţinută dacă reacţia ionilor azotaţi nu ar fi frînată (curba I din figura 9).

Discontinuitatea a fost observată pînă în prezent la azotaţi, azotiţi, bromaţi, iodaţi, iar recent şi la anionul de oxalat de etil [31].

În cîteva lucrări, A. N. Frumkin şi S. I. Jdanov [24] confirmă descoperirile experimentale ale lui J. Mašek [20], [21], [22], dar interpre-

tarea discontinuităţii dată de ei este puţin deosebită. Ei pornesc de la ecuaţia pentru reacţia electrodică lentă şi de la ipoteza influenţei potenţialului ψ_1 asupra vitezei reacţiei electrodice. Reacţia care determină viteza este formarea anionului HNO_4^{2-} după reacţia

$$NO_3^- + OH^- \rightleftarrows HNO_4^{2-}.$$

Acest echilibru se deplasează spre dreapta sub influenţa cîmpului electric al La^{3+}. Prin introducerea condiţiilor de difuziune pentru ionii H^+ şi OH^- şi a altor consideraţii mai simple, ei calculează forma curbelor polarografice, care au, într-adevăr, forma discontinuă.

În unele cazuri, este însă destul de greu să se imagineze formarea anionului bivalent, de exemplu la ionii de oxalat de etil [31], la care, de asemenea, se formează discontinuitate.

În afară de aceasta, la reducerea ionului NO_3^-, în prezenţa ionilor de toriu nu se formează ionii de hidroxil la suprafaţa electrodului picător, deoarece acvocomplecşii toriului acţionează la reducerea azotatului ca donori de protoni, astfel încît formarea de HNO_4^{2-} este exclusă; totuşi, discontinuitatea apare [32].

Reducerea anionilor BO_2^-, CO_3^{2-}, PO_3^{3-}, PO_4^{3-}, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, ClO_3^-, ClO_4^- nu a fost cercetată pînă acum din cauza deformabilităţii lor.

Unii anioni (NO_3^-, ClO_3^-) se manifestă la electrodul de mercur picător prin trepte catalitice, dacă au proprietăţi oxidante, pentru a putea oxida repede produsul de reducere a altui depolarizant format la electrod. Despre aceste cazuri se va discuta în capitolul curenţilor cinetici.

BIBLIOGRAFIE

1. A. RYLICH, Collection, 7, 288 (1935).
2. I. M. KOLTHOFF, J. J. LINGANE, Chem. Revs., *24*, 1 (1939).
3. J. J. LINGANE, I. L. KOLTHOFF, J. Am. Chem. Soc., *61*, 825 (1939).
4. V. ČERMÁK, Chem. Listy, *50*, 983 (1956); Collection, *21*, 1344 (1956).
5. I. ŽEŽULA, Chem. Listy, *47*, 485 (1953).
6. T. A. KRJUKOVA, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., *65*, 517 (1949).
7. P. SOUCHAY, Anal. Chim. Acta, *2*, 17 (1948).
8. I. ŽEŽULA, Chem. Listy, *47*, 1303 (1953).
9. H. A. LAITINEN, J. ONSTOTT, J. Am. Chem. Soc., *72*, 4565 (1950).
10. CH. L. RULFS, P. J. ELVING, J. Am. Chem. Soc., *73*, 3284 (1951).
11. A. N. FRUMKIN, G. M. FLORIANOVICI, Dolkl. Akad. Nauk S.S.S.R., *80*, 907 (1951).
12. M. TOKUOKA, Collection, *4*, 444 (1932).
13. M. TOKUOKA, J. RŮŽIČKA, Collection, *6*, 339 (1934).
14. L. HOLLECK, Z. Elektrochem., *49*, 400 (1943).
15. L. HOLLECK, Z. Phys. Chem., *194*, 140 (1944).

Scanned with OKEN Scanner

16. L. MEITES, J. Am. Chem. Soc., *73*, 4115 (1951).
17. Z. R. GRABOWSKI, Roczniki Chem., *27*, 285 (1953).
18. Z. R. GRABOWSKI, W. TURNOWSKA, Roczniki Chem., *29*, 746 (1955).
19. J. W. CHOLAT, J. J. LINGANE, J. Am. Chem. Soc., *76*, 4214 (1954).
20. J. MAŠEK, *Culegeri de la primul Congres International de polarografie*, Praga, **III**, 382, 386, 390 (1951).
21. J. MAŠEK, Chem. Listy, *46*, 200 (1952); Chimija, *3*, 385 (1952).
22. J. MAŠEK, Chem. Listy, *46*, 385 (1952); Collection, *18*, 583 (1953).
23. J. MAŠEK, Chem. Zvesti, *10*, 330 (1956).
24. A. N. FRUMKIN, S. I. JDANOV, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., *92*, 629 (1953); *96*, 743 (1954); *97*, 867 (1954).
25. S. I. JDANOV, J. Anal. Chim., *12*, 105 (1957).
26. J. HEYROVSKÝ, *Polarographie*, Springer, Viena, 1941, 74.
27. N. V. NIKOLAJEVA, N. S. ŞADIRO, A. N. FRUMKIN, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., *86*, 581 (1952).
28. A. N. FRUMKIN, Vest, Mosk. univ., *37* (1952).
29. A. N. FRUMKIN, V. S. BAGOCKIJ, Z. A. JOFA, B. N. KABANOV, *Kinetika elektrodnych procesov*, Moskva, 1952, 207.
30. T. V. KALIS, A. N. FRUMKIN, Y. fiz. chim., *27*, 473 (1954).
31. J. KŮTA, Chem. Listy, *51*, 764 (1957); Collection, *22*, 1677 (1957).
32. J. MAŠEK, Comunicare particulară.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL XVII

FENOMENELE ELECTRODICE IREVERSIBILE

Ecuațiile curbelor polarografice discutate în capitolele precedente au fost deduse, considerînd că fenomenul electrodic este reversibil, ceea ce înseamnă că echilibrul între forma oxidată şi cea redusă a depolarizantului se stabileşte atît de repede, încît ecuația lui Nernst, respectiv a lui Peters, este satisfăcută şi asupra mărimii curentului decide numai viteza de difuziune a depolarizantului către electrod şi de la electrod. În polarografie însă, numai o mică parte din fenomenele electrodice sînt reversibile. În afară de aceasta, unele fenomene pierd caracterul reversibil atunci cînd se micşorează timpul de picurare, la întrebuințarea electrodului curgător sau a metodei polarografiei oscilografice, în general atunci cînd se micșorează timpul necesar pentru stabilirea echilibrului electrodic.

Experimental, fenomenul ireversibil poate fi deosebit cu ușurință după următoarele semne :

1. Potențialul jumătății de treaptă a formei oxidate a depolarizantului este mai negativ decît potențialul jumătății de treaptă corespunzător oxidării formei reduse. Dacă sînt prezente ambele forme ale depolarizantului, atunci în locul trecerii continue a curentului catodic la cel anodic (v. ecuația reversibilității curbei anodic-catodică) se obține despărțirea lor la zero (v. figura 1). Această demonstrare a reversibilității se face, de exemplu, fie polarografiind mai întîi forma oxidată a substanței, care apoi este redusă treptat pe cale chimică direct în soluția polarografiată, după care se polarografiază din nou, fie, dacă una din forme este instabilă cu ajutorul comutatorului lui M. Kalousek [1]. Frecvența este de 5 pînă la 50 cicluri pe secundă. Dacă, de exemplu, forma redusă este instabilă, atunci în prima jumătate de perioadă a ciclului, la potențiale negative, se produce forma redusă care se oxidează apoi în a doua jumătate de perioadă la potențiale anodice pozitive. În multe cazuri se obțin numai

Scanned with OKEN Scanner

treapta uneia dintre formele depolarizantului (fenomen total ireversibil). În figura 2, curba I reprezintă curba pentru reducerea reversibilă; curba II,

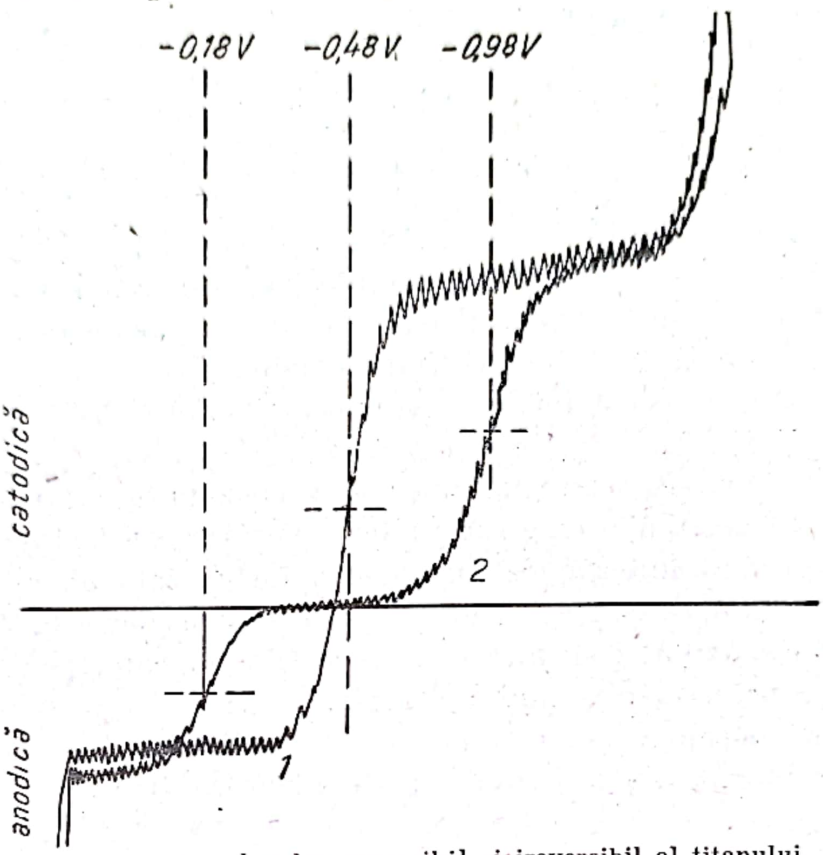


Fig. 1. — Sistemul redox reversibil şi ireversibil al titanului.
Curba *1* — treapta Ti (III—IV) în soluţie acidă de tartrat sau citrat; curba *2* — treapta anodică Ti (III) şi treapta catodică Ti (IV) în acid clorhidric.

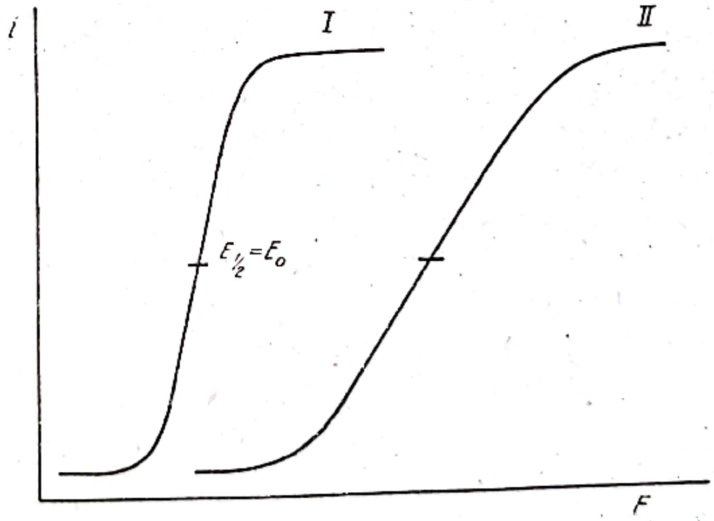


Fig. 2. — Reprezentarea schematică a treptei reversibile (I) şi ireversibile (II).

care se găseşte la potenţiale mult mai negative şi care are o formă prelungită, corespunde reducerii ireversibile. Diferenţa dintre potenţialul jumătăţii

de treaptă a treptei ireversibile şi potenţialul normal E_0 (practic egal cu potenţialul jumătăţii de treaptă a treptei reversibile) se numeşte *supratensiune polarografică* η'

$$\eta' = (E_{1/2})_{\text{irev.}} - E_0 .$$

2. Înclinarea treptei ireversibile se deosebeşte de valoarea termodinamică, în timp ce dependenţa $\log \frac{i}{i_d - i}$ faţă de potenţial este adesea liniară, însă numărul electronilor determinaţi din această analiză logaritmică este mai mic decît numărul real consumat la reducerea electrodică, determinat, de exemplu, din înălţimea treptei.

Mai trebuie să se sublinieze că *curentul limită* are, în aceste cazuri, *caracterul difuziunii*.

Se consideră că ireversibilitatea este cauzată de stabilirea înceată a echilibrului electrodic, care este numit *reacţie electrodică lentă*. Această reacţie electrodică înceată trebuie însă să fie cauzată de viteza *lentă* a saltului electronului, care şi în acest caz, este considerabilă. Totuşi, una dintre formele depolarizantului este în stadiul în care, pentru schimbul electronilor, necesită o anumită energie.

Se va considera acum procesul electrodic lent, în care depolarizantul A se transformă în produsul de reducere B

$$A \underset{(k_2)}{\overset{\text{el}\,(k_1)}{\rightleftharpoons}} B,$$

şi în care constantele vitezei depind de potenţial. Pentru simplificare se consideră, după J. A. V. Butler [2]

$$k_1 = k_1^0 \, e^{\frac{-\alpha n F E}{RT}}, \tag{1}$$

şi pentru reacţia inversă

$$k_2 = k_2^0 \, e^{\frac{(1-\alpha)\, nFE}{RT}}, \tag{2}$$

unde k_1^0 şi k_2^0 sînt constantele de viteză ale reacţiei electrodice pentru $E = 0$ (heterogene), exprimate în cm s^{-1} şi α este aşa-numitul *coeficient de transport al sarcinii*.

Curentul mijlociu este dat de diferenţa vitezei de reacţie

$$\bar{i} = nFy\,(k_1 a_0 - k_2 b_0), \tag{3}$$

Scanned with OKEN Scanner

unde a_0 şi b_0 reprezintă concentraţia formei depolarizantului la suprafaţa electrodului. El se mai poate exprima din ecuaţia lui Ilkovič

$$\bar{i} = \bar{\varkappa}_1 (a - a_0) = \bar{i}_d - \bar{\varkappa} a_0 , \tag{4}$$

$$\bar{i} = \bar{\varkappa}_2 (b - b_0) = \bar{\varkappa}_2 b_0 + \bar{I}_d . \tag{5}$$

Dacă pentru concentraţia superficială a ambelor forme se introduce în ecuaţia (3) valoarea ei din ecuaţiile (4) şi (5), şi se consideră pentru suprafaţa mijlocie a electrodului $\bar{q} = 0{,}51\ m^{2/3} t_1^{1/6}$ şi pentru $\varkappa = 0{,}627 n F D^{1/2} m^{2/3} t_1^{1/6}$, atunci pentru curentul corespunzător fenomenului ireversibil se obţine expresia

$$\bar{i}_{\text{irev.}} = \frac{0{,}81 \left(k_1 \frac{\bar{i}_d}{\sqrt{D_1}} + k_2 \frac{\bar{I}_d}{\sqrt{D_2}} \right) \sqrt{t_1}}{1 + 0{,}81 \left(\frac{k_1}{\sqrt{D_1}} + \frac{k_2}{\sqrt{D_2}} \right) \sqrt{t_1}} . \tag{6}$$

Pentru ecuaţia treptei reversibile anod-catodică se poate scrie, luînd în considerare ecuaţiile (1) şi (2)

$$\sqrt{\frac{D_2}{D_1}} \frac{\bar{i}_d - \bar{i}_{\text{rev.}}}{\bar{i}_{\text{rev.}} - \bar{I}_d} = e^{\frac{(E - E_0) nF}{RT}} = P = \frac{k_2}{k_1} . \tag{7}$$

De unde

$$\bar{i}_{\text{rev.}} = \frac{k_1 \sqrt{D_2}\, \bar{i}_d + k_2 \sqrt{D_1}\, \bar{I}_d}{k_1 \sqrt{D_2} + k_2 \sqrt{D_1}} . \tag{8}$$

Prin introducerea ecuaţiei (8) în ecuaţia (6) se obţine

$$\bar{i}_{\text{irev.}} = \bar{i}_{\text{rev.}} \frac{0{,}81 \left(\frac{k_1}{\sqrt{D_1}} + \frac{k_2}{\sqrt{D_2}} \right) \sqrt{t_1}}{1 + 0{,}81 \left(\frac{k_1}{\sqrt{D_1}} + \frac{k_2}{\sqrt{D_2}} \right) \sqrt{t_1}} , \tag{9}$$

unde $\bar{i}_{\text{rev.}}$ este curentul, la un potenţial dat, pe care sistemul l-ar da, dacă k_1 şi k_2 ar creşte la infinit, astfel încît raportul lor să rămînă constant. Pentru cazul reacţiei electrodice într-un singur sens (de exemplu, reducerea) este valabil $\bar{i}_{\text{rev.}} = \bar{i}_d$ şi $k_2 = 0$.

După cum se ştie, ecuaţia (3), ţinînd seamă de ecuaţiile (1) şi (2) este de mult aplicată în cinetica proceselor electrodice (de exemplu, de M. V o l m e r şi T. E r d e y - G r ú z [3], A. N. F r u m k i n [4], [5] etc.), fără să se ţină seamă de concentraţia de polarizare, adică de concentraţia constantă a depolarizantului la suprafaţa electrodului ca şi în soluţie. În cazul în care s-a ţinut seamă de concentraţia de polarizare a electrodului de mercur picător, s-au întrebuinţat metode de calcul asemănătoare, în care concentraţiile de la interfază au fost exprimate cu ajutorul ecuaţiei lui Ilkovič. Procedeul menţionat a fost întrebuinţat în esenţă de cîţiva autori [6]—[15].

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvarea precisă a procesului ireversibil, pornind de la ecuațiile diferențiale pentru cîmpul constant al electrodului, a fost dată de M. Smutek [16], M. G. Evans şi N. S. Hush [17], T. Kambara şi I. Tachi [18] şi P. Delahay [19]. Rezultatele au fost aplicate pentru electrodul de mercur picător crescînd, prin întrebuințarea factorului $\sqrt{\frac{7}{3}}$.

Primul care a dat rezolvarea precisă a reacției electrodice lente pentru electrodul de mercur picător, crescînd, a fost N. Mejman [20] pentru cazul de descărcare a ionului de hidrogen. O rezolvare mai generală a fost făcută de J. Koutecký [21]. Schema reacției menționate este descrisă prin ecuațiile diferențiale

$$\frac{\partial a}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t}\frac{\partial a}{\partial x}, \tag{10}$$

$$\frac{\partial b}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 b}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t}\frac{\partial b}{\partial x}. \tag{11}$$

Condițiile inițiale şi finale sînt

$$t = 0\,;\ x > 0\,;\ a = a^*\,;\ b = b^*\,; \tag{12}$$

$$x = 0\,;\ t > 0\,;\ D_1\frac{\partial a}{\partial t} \pm D_2\frac{\partial b}{\partial t} = 0\,;\ -D_1\frac{\partial a}{\partial x} = k_2 b - k_1 a\,; \tag{13}$$

$$x \to \infty\,;\ t > 0\,;\ c \to a^*\,;\ x \to \pm\infty\,;\ b \to b^*. \tag{14}$$

Prin steluță sînt însemnate concentrațiile din interiorul soluției şi prin k_2 şi k_1 constantele de viteză dependente de potențial, de exemplu, după ecuațiile (1) şi (2). Dacă produsul reacției electrodice este solubil în soluție, atunci în ecuațiile (13) şi (14) este valabil semnul superior; dacă se dizolvă în mercur, este valabil semnul inferior; x este distanța instantanee de la electrod.

Koutecký a obținut pentru curentul instantaneu

$$i_{\text{ir.ev.}} = i_{\text{rev.}}\, F(\chi). \tag{15}$$

Funcția $F(\chi)$ este trecută în tabela 1 [21]. Argumentul acestei funcții este dat de expresia

$$\chi = \sqrt{\frac{12}{7}}\left(\frac{k_1}{\sqrt{D_1}} + \frac{k_2}{\sqrt{D_2}}\right)\sqrt{t}\,. \tag{16}$$

Pentru curenții medii, după J. Weber şi J. Koutecký [22], este valabilă relația

$$\bar{i}_{\text{ir.ev.}} = \bar{i}_{\text{rev.}}\, \bar{F}(\chi_1), \tag{17}$$

unde

$$\chi_1 = \sqrt{\frac{12}{7}}\left(\frac{k_1}{\sqrt{D_1}} + \frac{k_2}{\sqrt{D_2}}\right)\sqrt{t_1}\,. \tag{18}$$

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOTECA CENTRALĂ REGIONALĂ IAȘI

Curentul mediu poate fi exprimat cu o oarecare aproximație prin expresia

$$\bar{i}_{irev.} = \bar{i}_{rev.} \frac{0{,}886 \left(\frac{k_1}{\sqrt{D_1}} + \frac{k_2}{\sqrt{D_2}} \right) \sqrt{t_1}}{1 + 0{,}886 \left(\frac{k_1}{\sqrt{D_1}} + \frac{k_2}{\sqrt{D_2}} \right) \sqrt{t_1}} . \tag{19}$$

Dacă această ecuație este comparată cu relația (9), se observă că se deosebesc doar prin coeficientul numeric. Pentru calcule însă se întrebuințează formula precisă, respectiv funcția din tabela 1 [21], [22].

Tabela 1

Valorile funcției $F(\chi)$ și $\bar{F}(\chi_1)$

χ resp. χ_1	$F(\chi)$	$\bar{F}(\chi_1)$	χ resp. χ_1	$F(\chi)$	$\bar{F}(\chi_1)$
0,005	0,00441	0,00309	1,2	0,5552	0,4443
0,01	0,00880	0,00617	1,4	0,5970	0,4845
0,02	0,01748	0,01128	1,6	0,6326	0,5196
0,03	0,02604	0,01831	1,8	0,6623	0,5505
0,04	0,03447	0,02429	2,0	0,6879	0,5777
0,05	0,04281	0,03021	2,5	0,7391	0,6339
0,06	0,05102	0,03605	3,0	0,773	0,677
0,08	0,06712	0,04758	4,0	0,825	0,739
0,1	0,08279	0,05886	5,0	0,8577	0,781
0,2	0,1551	0,1119	6,0	0,8803	0,812
0,3	0,2189	0,1600	8,0	0,9093	0,8535
0,4	0,2749	0,2036	10,0	0,9268	0,8801
0,5	0,3245	0,2433	15,0	0,9508	0,9177
0,6	0,3688	0,2796	20,0	0,9629	0,9373
0,7	0,4086	0,3129	30	0,9752	0,9576
0,8	0,4440	0,3435	50	0,9851	0,9743
0,9	0,4761	0,3717	110	0,9932	0,9882
1,0	0,5050	0,3977	350	0,9979	0,9963

J. Koryta [23] a rezolvat problema reacției electrodice lente de la electrodul curgător. El a modificat pentru electrodul curgător rezultatul lui M. Smutek [16] pentru cîmpul electrodului și a obținut (pentru $D_1 \cong D_2 = D$)

$$\frac{i_{irev.}}{i_{rev.}} = 1 - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{\sqrt{y_1}} (1 - e^{y_1} \, erfc \sqrt{y_1}), \tag{20}$$

unde

$$y_1 = \frac{(k_1 + k_2)^2 t}{D} . \tag{21}$$

În cele ce urmează se vor demonstra încă cîteva proprietăți ale treptei polarografice limitată de reacția electrodică lentă pentru exemplul reacției catodice într-un singur sens. Aceasta are loc cînd $k_2 \ll k_1$ și pentru $D_1 \cong D_2 = D$. Apoi dacă din ecuația (6) în loc de 0,81 se introduce valoarea de 0,886 din rezolvarea mai exactă, se obține

$$\frac{\bar{i}_{irev.}}{\bar{i}_d - \bar{i}_{irev.}} = 0{,}886 \, k_1 \sqrt{\frac{t_1}{D}} = 0{,}886 \, k_1^0 \sqrt{\frac{t_1}{D}} \, e^{\frac{-\alpha n FE}{RT}} , \tag{22}$$

cu condiţia valabilităţii ecuaţiei (1). De aici se deduce relaţia pentru potenţialul jumătăţii de treaptă, cînd $\bar{i}_{irev.} = \frac{\bar{i}_d}{2}$

$$E_{1/2} = \frac{2{,}3\,RT}{\alpha n\,F} \log 0{,}886\; k_1^0 \sqrt{\frac{t_1}{D}}\,. \qquad (23)$$

În condiţia că α este independent de potenţial, analiza logaritmică este liniară, însă potenţialul jumătăţii de treaptă depinde de timpul de

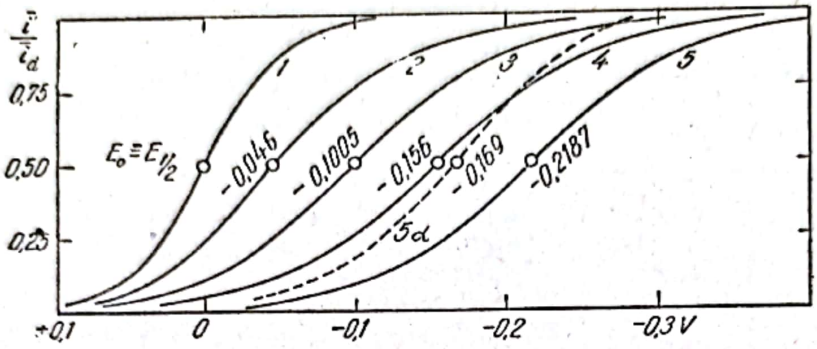


Fig. 3. — Curbele polarografice calculate pentru diferite constante de viteză a reacţiei electrodice lente.

$1 - k_1^0 \to \infty$; $2 - k_1^0 = 10^{-3}$; $3 - k_1^0 = 3 \cdot 10^{-4}$; $4 - k_1^0 = 10^{-4}$; $5 - k_1^0 = 3.10^{-5}$ cm s^{-1}. ($E^0 = 0$; $\alpha = \frac{1}{2}$; $D = 10^{-5}$ cm²/s; $t_1 = 3$ s; $T = 398°$ K; $n = 1$).

picurare. Deplasarea lui $E_{1/2}$, corespunzătoare ecuaţiei (23), a fost găsită la treapta hidrogenului, unde $\alpha \cong 0{,}5$ şi unde $E_{1/2}$, la micşorarea timpului de picurare de zece ori, se deplasează cu 58 mV spre valori mai negative ale potenţialului [10]. Valoarea pentru coeficientul de transport al sarcinii poate fi determinată, fie din înclinarea treptei polarografice, fie din dependenţa potenţialului jumătăţii de treaptă faţă de timpul de picurare; în acest caz este avantajoasă întrebuinţarea electrodului picător şi curgător, unde se pot atinge timpuri extrem de scurte de atingere a soluţiei cu electrodul ($t \cong 10^{-2} - 10^{-3}$ s). În acest caz [23]

$$\Delta E_{1/2} = \frac{2{,}3\,RT}{\alpha n\,F} \log 0{,}886 \sqrt{\frac{t_{1\,\text{picător}}}{t_{\text{curgător}}}}\,. \qquad (24)$$

Dacă din raportul $\frac{\bar{i}_{irev.}}{\bar{i}_d}$ se determină valoarea k_1 pentru potenţialele E corespunzătoare, atunci după ecuaţia (1), dependenţa $\log k_1$ faţă de E trebuie să fie o dreaptă; secţiunea de pe axa de coordonate dă valoarea $\log k_1^0$, iar din înclinarea dreptei se poate determina parametrul α.

Ecuaţia totală a treptei polarografice, care este valabilă atît pentru fenomenul reversibil cît şi pentru cel ireversibil, este dată de expresia

$$\frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{\bar{i}} = \frac{k_2}{k_1} + \frac{1{,}13}{k_1}\sqrt{\frac{D}{t_1}} = e^{\frac{nF\,(E-E_0)}{RT}} + \frac{1{,}13}{k_1^0}\sqrt{\frac{D}{t_1}}\,e^{\frac{\alpha nFE}{RT}}\,. \qquad (25)$$

Scanned with OKEN Scanner

În figura 3 sînt reprezentate curbele polarografice de diferite grade de ireversibilitate, calculate după această ecuație de către R. Brdička [24]. Sînt menționați, de asemenea, parametrii întrebuințați de către P. Delahay [19], care a rezolvat această problemă fără să țină seamă de corecția pentru creșterea picăturii de mercur. Influența corecției se observă la curbele 5 și 5 *a*, în timp ce curba punctată a fost calculată din ecuația necorectată.

P. Kivalo și colaboratori [25] s-au ocupat cu studiul curbelor $i-t$ a fenomenelor ireversibile, însă numai pentru potențialul de la piciorul treptei și de la curentul limită. În afară de aceasta, ei nu au întrebuințat primele picături, așa încît rezultatele au fost deformate. Abia J. Weber [26] a rezolvat teoretic pe baza ecuației lui J. Koutecký [21] această problemă pentru potențialul liber ales al treptei polarografice. Verificarea experimentală a fost făcută de J. Kůta și I. Smolér [27]. Se poate demonstra matematic, că pentru fenomenul ireversibil cu supratensiune mare ($\eta' > 200$ mV, la fenomenul cu un singur electron, și $\eta' > 100$ mV pentru fenomenul cu doi electroni) mersul curbelor $i-t$ pentru potențialele corespunzătoare cu aceleași rapoarte $\frac{\bar{i}}{\bar{i}_d}$ este același și independent de mărimea α.

Analiza logaritmică a curbelor $i-t$ obținute nu este liniară, ci oarecum curbată (mai ales la potențialul jumătății de treaptă), astfel că este nevoie să se dea valori mai exacte coeficientului x din expresia $i = k\,t^x$ pentru un anumit interval de timp din timpul total de picurare.

Curbele $i-t$ găsite au corespuns foarte bine cu cele stabilite teoretic. Rezultatele găsite experimental confirmă faptul că la fenomenele ireversibile cu supratensiune mare viteza reacției electrodice determină mărimea curentului la potențialele la care curentul este mult mai mic decît curentul de difuziune limită, încît curentul este proporțional $i = k\,t^{1/6}$. La mărirea valorilor potențialului începe să se manifeste și viteza de difuziune și anume prin scăderea continuă a valorii exponentului x, astfel încît la sfîrșit, la potențialele curentului limită, fenomenul de viteză a difuziunii se produce cel mai lent, după cum arată dependența curentului față de timp $i = k\,t^{0,190}$, care este caracteristică pentru fenomenul de difuziune.

Dependența demnă de remarcat prin schimbarea exponentului a fost găsită de J. Kůta și I. Smolér [27] la fenomenele cu mică supratensiune (20—30 mV). Cu creșterea potențialului (în partea ascendentă a curbei polarografice) valoarea exponentului crește mai întîi pînă la o anumită valoare maximă și apoi scade din nou pînă la valoarea caracteristică pentru fenomenul de difuziune (la potențialele curentului limită).

Scanned with OKEN Scanner

Şi acest proces este teoretic întemeiat şi anume, el se explică prin faptul că viteza de stabilizare a reacţiei electrodice nu depinde numai de constanta vitezei reacţiei de reducere sau a vitezei reacţiei de oxidare,care cresc continuu în funcţie de potenţial, ci de suma acestor constante. Această sumă are minimul la un potenţial, a cărui poziţie depinde de supratensiune şi de coeficientul α. Dacă acest minim cade în domeniul potenţialului curbei polarografice a curenţilor mijlocii (la supratensiune mică) la potenţialul acestui minim reacţia electrodică este cea mai lentă şi curentul are cel mai pronunţat *caracter ireversibil*, ceea ce se manifestă prin valoarea mare a exponentului x (valoarea x este însă mai mică decît 2/3).

În relaţiile de pînă acum nu s-a luat în considerare influenţa compoziţiei stratului dublu al electrodului asupra concentraţiei ionilor depolarizanţi de la suprafaţa electrodului şi asupra reacţiei cinetice electrodice. A. N. Frumkin [4] a fost primul care a ţinut seamă de această influenţă la supratensiunea hidrogenului. El consideră că reacţia electrodică are loc numai la atingerea directă a ionilor reactivi cu electrodul, astfel încît saltul electronilor la un ion mai depărtat de electrod este puţin probabil. Nu se ajunge deci la reacţionarea tuturor particulelor din stratul dublu electric, ci numai în partea în care nu se depăşeşte diametrul efectiv al ionului. Concentraţia ionilor reactivi în această pătură de interfază este dată de relaţia lui Boltzmann; de exemplu, pentru o concentraţie a cationilor $[Me^{n+}]_s$ se poate scrie relaţia

$$[Me^{n+}]_s = [Me^{n+}]_0 \, e^{-\frac{W}{RT}}, \tag{26}$$

unde $[Me^{n+}]_0$ este notaţia uzuală în polarografie pentru concentraţia de la suprafaţa electrodului, care este o consecinţă a polarizării de concentraţie şi care este în legătură cu concentraţia volumetrică prin relaţia

$$[Me^{n+}]_0 = \left(1 - \frac{\bar{i}}{\bar{i}_d}\right)[Me^{n+}], \tag{27}$$

W este energia ionului reactiv în partea considerată a stratului dublu, pentru care, după Frumkin, este valabilă relaţia

$$W = n F \psi_1, \tag{28}$$

unde n este sarcina ionului reactiv şi ψ_1 — valoarea medie a potenţialului electrostatic pe distanţa razei ionice de la suprafaţa electrodului spre interiorul soluţiei. Concentraţia de la interfază a ionilor $[Me^{n+}]_s$ depinde de toţi factorii de care depinde potenţialul ψ_1 şi anume: potenţialul total al electrodului, concentraţia totală a electrolitului şi concentraţia superficială la suprafaţa electrodului a substanţelor active.

Scanned with OKEN Scanner

Descărcarea ionului nu este influențată de potențialul total al electrodului față de soluție E, ci numai de diferența de potențial $(E - \psi_1)$. Astfel, pentru reducerea ireversibilă într-un singur sens a cationului, se poate scrie relația

$$i = nFq\, k_1^0\, [Me^{n+}]_s\, e^{\frac{\alpha(E-\psi_1)nF}{RT}}, \qquad (29)$$

unde este însă necesar să se introducă pentru $[Me^{n+}]_s$ valoarea lui din expresia (26), avînd în vedere ecuațiile (27) și (28).

BIBLIOGRAFIE

1. M. KALOUSEK, Chem. Listy, *40*, 149 (1946); Collection, *13*, 105 (1948).
2. J. A. V. BUTLER, Trans. Faraday Soc., *19*, 729 (1924); *28*, 378 (1932); *Electrocapillarity*, Londra, 1940.
3. T. ERDEY-GRÚZ, M. VOLMER, Z. Phys. Chem., *150*, 203 (1930).
4. A. N. FRUMKIN, Z. Phys. Chem., *164 A*, 121 (1933).
5. A. N. FRUMKIN, V. S. BAGOCKIJ, Z. A. JOFA, B. N. KABANOV, *Kinetika electrodnych processov*, Moskva, 1952.
6. H. EYRING, L. MARKER, T. C. KWOH, J. Phys. Colloid. Chem., *54*, 1453 (1949).
7. N. TANAKA, R. TAMAMUSHI, Bull. Chem. Soc., Japonia, *22*, 187 (1949). *Culegerile I de la primul Congres Internațional de polarografie*, Praga, 1951, 486.
8. R. TAMAMUSHI, N. TANAKA, Bull, Chem. Soc., Japonia, *22*, 227 (1949); *23*, 110 (1950).
9. R. GOTO, I. TACHI, *Culegerile I de la primul Congres Internațional de polarografie*, Praga, 1951, 169.
10. J. KŮTA, Disertačni práce, Karlova universita, Praha, 1950; Collection, *16*, 1 (1951).
11. M. KALOUSEK, A. TOCKSTEIN, *Culegerile I de la primul Congres Internațional de polarografie*, Praga, 1951, 563.
12. A. TOCKSTEIN, Chem. Listy, *45*, 193 (1951); Collection, *16*, 101 (1951).
13. P. DELAHAY, J. E. STRASSNER, J. Am. Chem. Soc., *73*, 5218 (1951).
14. R. GAUGUIN, G. CHARLOT, J. COURSIER, Anal. Chim. Acta, *7*, 172 (1952).
15. J. BADOZ-LAMBLING, R. GAUGUIN, Anal. Chim. Acta, *8*, 471 (1953).
16. M. SMUTEK, Chem. Listy, *45*, 241 (1951); *Culegerile I de la Congresul Internațional de polarografie III*, Praga, 1952, 677.
17. M. G. EVANS, N. S. HUSH, J. Chim. Phys., *49*, C. 159 (1952).
18. T. KAMBARA, I. TACHI, Bull. Chem. Soc., Japonia, *25*, 135 (1952).
19. P. DELAHAY, J. Am. Chem. Soc., *75*, 1430 (1953).
20. N. MEJMAN, J. fiz. chim., *22*, 1454 (1948).
21. J. KOUTECKÝ, Chem Listy, *47*, 323 (1953); Collection, *18*, 597 (1953).
22. J. WEBER, J. KOUTECKÝ, Chem. Listy, *49*, 562 (1955); Collection, *20*, 980 (1955).
23. J. KORYTA, Chem. zvesti, *8*, 644 (1954).
24. R. BRDIČKA, Collection, *19*, Suppl. II 41 (1954).
25. P. KIVALO, K. B. OLDHAM, H. A. LAITINEN, J. Am. Chem. Soc., *75*, 4148 (1953)
26. J. WEBER, Chem. Listy, *52*, 1249 (1958); Collection, *24*, 1424 (1959).
27. J. KŮTA, I. SMOLÉR, Chem. Listy, *52*, 1259 (1958); Collection, *24*, 2208 (1959).

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL XVIII

FENOMENELE DE ADSORBȚIE

Capacitatea unei suprafețe de a adsorbi o substanță dizolvată se numește *adsorbție*. Cauzele adsorbției sînt forțele de adsorbție, care acționează în imediata apropiere a suprafeței și al căror efect nu întrece obișnuitele dimensiuni moleculare, astfel încît particulele adsorbite formează de fapt o pătură moleculară. Adsorbția, la fel ca fiecare reacție chimică, este caracterizată prin temperatura de adsorbție. Cantitatea substanțelor adsorbite depinde de concentrație la o temperatură dată (dependența este dată de izoterma de adsorbție); ea scade cu creșterea temperaturii.

Substanțele care se adsorb la electrodul de mercur picător, pot fi recunoscute după forma curbelor polarografice. Se deosebesc două cazuri:

1. Una dintre formele sistemului redox supuse oxidării sau reducerii se adsoarbe. Atunci pe curba polarografică apare o nouă treaptă așa-numită *treaptă de adsorbție*, care aparține fie adsorbției depolarizantului prezent în soluție, fie produsului transformării lui electrochimice.

2. Substanța adsorbită este așa-zis inactivă polarografic, însă poate influența depolarizarea altor substanțe (deplasează, deformează sau dezbină treapta depolarizantului etc.).

CURENȚII DE ADSORBȚIE

Curenții de adsorbție au fost pentru prima dată observați de către R. Brdička și E. Knobloch [1] la reducerea lactoflavinei și scurt timp după aceea de către R. Brdička [2] la reducerea albastrului de metil.

Ambele substanțe formează sisteme redox reversibile. Se va analiza mai adînc albastrul de metil ca un exemplu tipic al curenților de adsorbție.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se mărește concentrația albastrului de metil și se înregistrează curbele polarografice, se observă că la concentrații foarte mici (mai mici decît $6 \cdot 10^{-5}$ m) se formează numai o singură treaptă. Prin mărirea concentrației apare a doua treaptă, la potențiale mai negative, care crește liniar cu concentrația, în timp ce treapta de origine, mai pozitivă, nu este influențată de adăugarea albastrului de metil (figura 1).

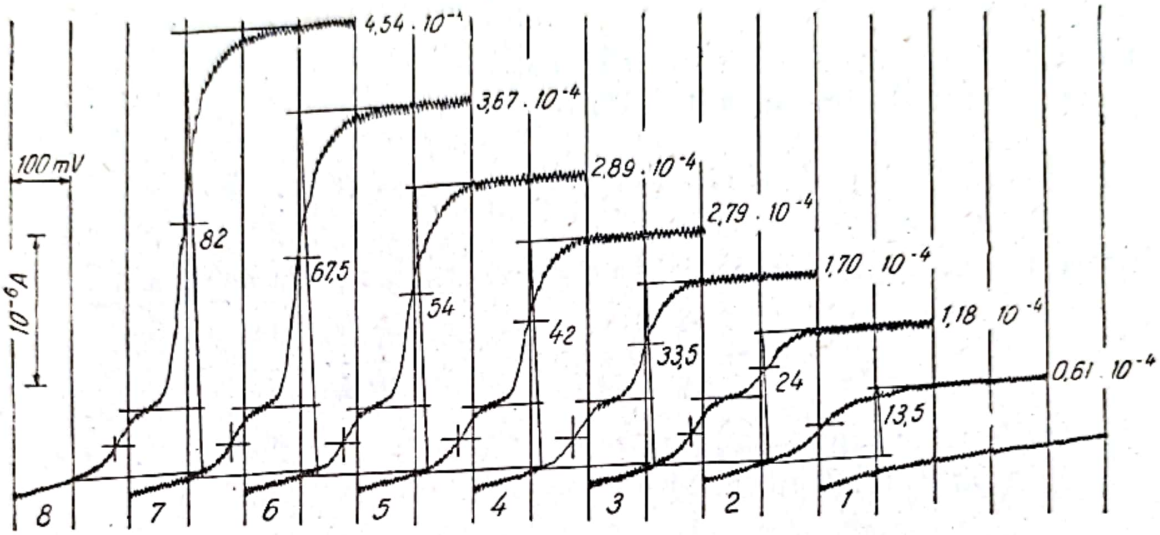


Fig. 1.— Curbele polarografice ale albastrului de metil la pH = 7,96, care reprezintă treapta de adsorbție independentă de concentrație. Constantele capilarei : $m = 3{,}38$ mg/s, $t_1 = 2{,}64$ s.

O explicație justă și interpretarea matematică a acestor trepte independente de concentrație a fost dată de R. Brdička [2], [3] pe baza ipotezei că se produce adsorbția uneia dintre formele sistemului redox. În cele ce urmează se vor arăta două cazuri, care pot fi întîlnite în practică.

a. Adsorbția depolarizantului. Se consideră că *forma oxidată* supusă reducerii reversibile se adsoarbe pe electrodul de mercur picător, în timp ce forma redusă nu este superficial activă. Ar trebui, în acest caz, ca reducerea moleculelor adsorbite să necesite o energie mai mare, pentru a putea fi învinsă legătura de adsorbție, decît pentru reducerea moleculelor libere. Reducerea moleculelor adsorbite trebuie să aibă loc la potențiale mai negative decît reducerea moleculelor libere (figura 2, curba 1).

După izoterma de adsorbție a lui Langmuir, numărul a al moleculelor formei oxidate a depolarizantului adsorbite pe suprafața electrodului este

$$a = \frac{Z\,\omega_{ox}\,[Ox]_0}{1 + \omega_{ox}\,[Ox]_0}, \qquad (1)$$

unde Z este numărul maxim de molecule adsorbite pe unitatea de suprafață a electrodului, ω_{ox} — coeficientul de adsorbție și $[Ox]_0$ — concentrația la suprafața electrodului a formei oxidate.

Dacă se înlocuiește numărul moleculelor adsorbite, prin cantitatea de electricitate necesară la reducerea depolarizantului, se obține relația

$$Q = nFaq = nFq\frac{Z\omega_{ox}[Ox]_0}{1+\omega_{ox}[Ox]_0}, \tag{2}$$

unde q este suprafața picăturii $q = 0{,}85\, m^{2/3}t^{2/3}$.
Pentru curentul instantaneu de adsorbție relația este

$$i = \frac{dQ}{dt} = nF\frac{Z\omega_{ox}[Ox]_0}{1+\omega_{ox}[Ox]_0}\,\frac{2}{3}\,0{,}85\, m^{2/3}t^{-1/3}. \tag{3}$$

Pentru curentul mijlociu, înregistrat în realitate, relația este

$$\bar{i} = \frac{1}{t_1}\int_0^{t_1} i\,dt = nF\frac{Z\Delta q\,\omega_{ox}[Ox]_0}{1+\omega_{ox}[Ox]_0}, \tag{4}$$

unde Δq este creșterea mijlocie a suprafeței în unitatea de timp și t_1 timpul de picurare. Pentru Δq este valabilă relația

$$\Delta q = \frac{\frac{2}{3}\,0{,}85\, m^{2/3}\int_0^{t_1} t^{-1/3}\,dt}{t_1} = 0{,}85\, m^{2/3}t_1^{-1/3}.$$

Dacă în ecuația (4) se neglijează 1 față de $\omega_{ox}\,[Ox]_0$, ceea ce reprezintă cazul cînd suprafața este complet ocupată, atunci

$$\bar{i}_a = nFZ\,\Delta q = nFZ\,0{,}85\, m^{2/3}t_1^{-1/3}, \tag{5}$$

care este expresia pentru curentul de adsorbție limită mijlociu $\bar{i}_a$. Din această ecuație, din care se poate calcula numărul de moli adsorbiți de unitatea de suprafață, reiese, că curentul de adsorbție limită nu depinde de concentrație. Ecuația curbei polarografice se deduce, ca de obicei, din ecuația pentru potențial

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF}\ln\frac{[Red]_0}{[Ox]_0}, \tag{6}$$

și din condițiile de difuziune. Dacă în soluție există numai forma oxidată a depolarizantului, atunci, ținînd seama de adsorbție, relația pentru curent este

$$i = \varkappa\left([Ox] - [Ox]_0\right) - nF\frac{Z\Delta q\,\omega_{ox}[Ox]_0}{1+\omega_{ox}[Ox]_0}. \tag{7}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru forma redusă a depolarizantului este valabilă relația

$$i = \varkappa\,[\mathrm{Red}]_0. \tag{8}$$

Pentru simplificare se consideră că coeficienții de difuziune ai ambelor forme sînt egali. Dacă se exprimă din ecuațiile (7) și (8) concentrația ambelor forme de la suprafața electrodului și dacă se notează $nFZ\ \Delta q = i_a$ și $\varkappa\,[\mathrm{Ox}] = i_d$

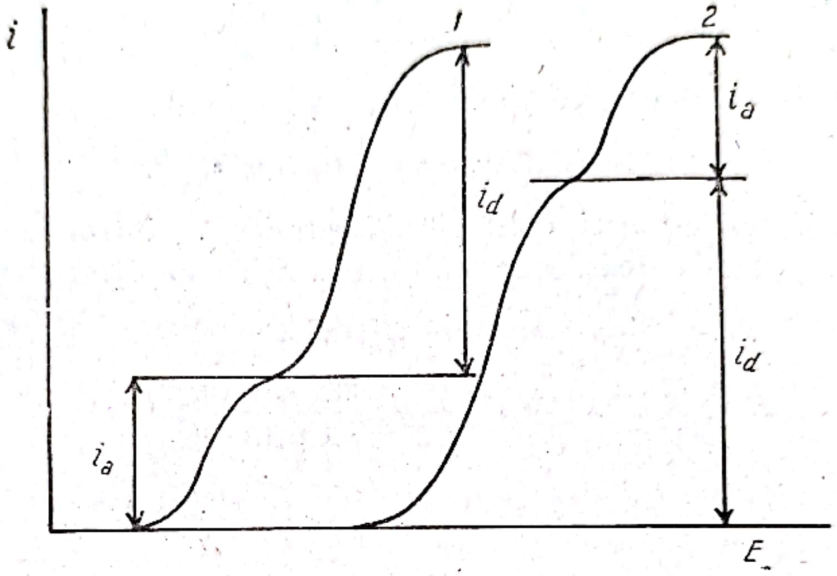


Fig. 2. — Reprezentarea schematică a formei treptelor la adsorbția formei reduse (*1*), a formei oxidate (*2*) la reducerea catodică.

(considerînd din nou numai curenții medii) se obține expresia

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\omega_{ox}(i_d - i_a - i) - \varkappa + \sqrt{[\omega_{ox}(i_a - i_d + i) + \varkappa]^2 + 4\varkappa\omega_{ox}(i_d - i)}}{2\omega_{ox}\, i}. \tag{9}$$

Dacă $i_d < i_a$ se obține o singură treaptă, care este deplasată spre potențiale mai negative față de potențialul normal redox E_0; dacă $i_d > i_a$ apar două trepte. Adsorbția formei oxidate nu are loc însă prea des (de exemplu, la reducerea fenosafraninei [4]); mult mai des a fost observată o treaptă (precedentă) mai pozitivă, care aparține adsorbției formei reduse a depolarizantului.

b. Adsorbția produsului depolarizării. Se consideră că forma oxidată prezentă în soluție este superficial inactivă și că la suprafața electrodului de mercur picător se adsoarbe numai produsul transformării electrodice care este forma *redusă*. Desigur, că reducerea particulelor, care sînt după aceea atrase pe suprafața electrodului de forțele de adsorbție necesită o energie mai mică, decît același proces electrodic prin care se formează numai

particulele libere ale formei reduse. Din această cauză, treapta corespunzătoare adsorbţiei formei reduse apare la un potenţial mai pozitiv decît treapta reducerii particulelor cu forma redusă liberă (v. figura 2, curba 2). Este de fapt acelaşi caz ca depunerea cationilor ce formează cu mercurul amalgam, a căror descărcare este uşurată prin energia amalgamării.

Pentru curentul de adsorbţie mediu, dat de adsorbţia formei reduse, este valabilă prin analogie (v. ecuaţia (4)) relaţia

$$\bar{i} = nF \frac{Z \Delta q \, \omega_r [\mathrm{Red}]_0}{1 + \omega_r [\mathrm{Red}]_0}, \tag{10}$$

şi la fel pentru curentul limită mediu

$$\bar{i}_a = nFZ\Delta q = nFZ\, 0{,}85\, m^{2/3} t_1^{-1/3}. \tag{11}$$

Pentru obţinerea ecuaţiei curbei polarografice se introduc în ecuaţia pentru potenţialul redox (ecuaţia (6)) condiţiile de difuziune

$$i = i_d - \varkappa [\mathrm{Ox}]_0, \tag{12}$$

$$i = \varkappa [\mathrm{Red}]_0 + nF \frac{Z \Delta q \omega_r [\mathrm{Red}]_0}{1 + \omega_r [\mathrm{Red}]_0}, \tag{13}$$

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\omega_r (i - i_a) - \varkappa + \sqrt{[\varkappa - \omega_r (i - i_a)]^2 + 4 \varkappa \omega_r i}}{2 \omega_r (i_a - i)}, \tag{14}$$

în timp ce $nF \Delta q \, Z = i_a$, considerînd curenţii medii, cu toate că nu se indică.

Pentru a obţine relaţia între deplasarea potenţială a treptei de adsorbţie şi coeficientul de adsorbţie ω, eventual energia de adsorbţie φ, se aduc simplificări după ecuaţia lui B r d i č k a (14).

Cît timp este valabilă condiţia

$$[\varkappa - \omega_r (i - i_a)]^2 \gg 4 \varkappa \omega_r i, \tag{15}$$

care este satisfăcută pentru toţi curenţii, afară de valorile apropiate de i_a, ecuaţia (14) poate fi simplificată

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\varkappa i}{(i_a - i)(\varkappa - \omega (i - i_a))}. \tag{16}$$

Dacă se consideră cazul cînd concentraţia depolarizantului C_a este astfel încît $i_a = i_d = \varkappa C_a$, atunci pentru potenţialul jumătăţii de treaptă de adsorbţie este valabilă relaţia

$$i = \frac{1}{2} i_a.$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se introduce această condiție în ecuația (16) se obține relația

$$E_{i_a/2} - E_0 = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 + \frac{\omega i_a}{2\varkappa} \right). \tag{17}$$

Neglijînd pe 1 față de membrul al doilea din paranteză și notînd $E_{i_a/2} - E_0 = \Delta E$, se obține

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\omega i_a}{2\varkappa}. \tag{18}$$

Dacă se introduce mai departe $i_a = i_d = \varkappa C_a = \frac{\varkappa}{V_a}$, unde V_a reprezintă diluarea respectivă, se obține pentru coeficientul de adsorbție următoarea expresie

$$\omega = 2V_a e^{\frac{n \Delta EF}{RT}}. \tag{19}$$

După H ü c h e l, coeficientul de adsorbție ω depinde de energia de adsorbție φ și de volumul particulelor în stadiul de adsorbție, după relația

$$\omega = Ve^{\frac{\varphi}{RT}}. \tag{20}$$

Din aranjarea celor două ecuații se obține relația

$$\varphi = n\Delta EF + RT \ln \frac{2V_a}{V}, \tag{21}$$

termenul al doilea din membrul doi reprezintă acțiunea izotermă, necesară pentru a trece forma redusă de la diluția $2V_a$, în care este la potențialul jumătății de treaptă de adsorbție, la volumul V, pe care îl are în stadiul de adsorbție.

Mai trebuie amintit, că valoarea E_0 corespunde potențialului jumătății de treaptă normală, adică fără treapta de adsorbție.

Curbele polarografice, calculate după ecuațiile deduse, au fost pentru prima dată verificate la albastrul de metil [2] și au corespuns perfect cu curbele găsite experimental; tot așa și valorile ω și φ calculate sînt corespunzătoare. Numărul maxim de moli, care se adsoarbe pe unitatea de suprafață, poate fi calculat ușor din ecuația pentru curentul de adsorbție limită mediu i_a (ecuația (5) sau (11)). Pentru aceasta este suficient de a exprima pe i_a în amperi și a determina valorile m și t_1. Astfel, s-a găsit pentru albastrul de metil la temperatura camerei $Z = 1{,}62.10^{-10}$ moli/cm², respectiv 10^{17} molecule/cm², ceea ce înseamnă că molecula în stadiul adsorbit ocupă la electrod o suprafață aproximativ de 100 Å².

Din ecuația pentru curentul de adsorbție limită

$$i_a = nFZ\, 0{,}85\, m^{2/3} t_1^{-1/6}, \tag{22}$$

reiese, dacă se exprimă m şi t_1 ca funcţii ale înălţimii rezervorului, raportul

$$i_a = kh. \tag{23}$$

Această ecuaţie arată, că înălţimea treptei de adsorbţie este direct proporţională cu înălţimea rezervorului, ceea ce este un criteriu foarte important afară de independenţa treptei faţă de concentraţie, pentru curenţii de adsorbţie (figura 3).

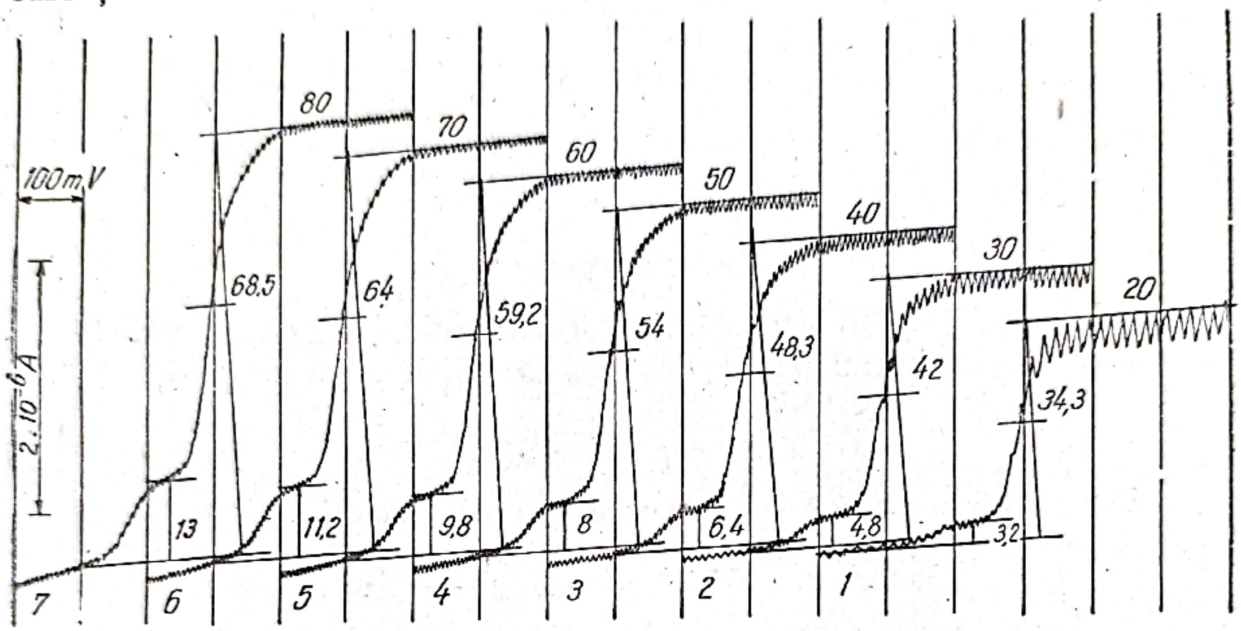


Fig. 3. — Curbele polarografice ale soluţiei de albastru de metil 4.10^{-4} m cu pH = 7,96 în dependenţă de înălţimea rezervorului. Curentul de difuziune creşte direct proporţional cu rădăcina patrată a înălţimii rezervorului; curentul de adsorbţie este direct proporţional cu înălţimea lui. Sensibilitatea 1/20.

Una dintre dovezile că este vorba de adsorbţie este dependenţa faţă de temperatură. La creşterea temperaturii scade înălţimea treptei de adsorbţie, ceea ce corespunde cu realitatea, că adsorbţia scade cu creşterea temperaturii.

O altă confirmare a interpretării date este variaţia formei curbei electrocapilare la adăugarea substanţei adsorbtive. În figura 4 sînt reprezentate curbele electrocapilare ale albastrului de metil în soluţie tampon. După cum se vede din figură, tensiunea superficială începe să se micşoreze la potenţialul la care apare treapta de adsorbţie.

Pînă în prezent s-a analizat numai adsorbţia uneia dintre cele două forme ale depolarizantului şi anume, fie forma oxidată, fie cea redusă. Dacă însă ambele forme sînt adsorbtive, apare treapta de adsorbţie numai a acelei forme, care se adsoarbe mai puternic şi împinge din interfază forma mai puţin adsorbtivă. Dacă adsorbţia ambelor forme este aceeaşi, adică

$\omega_r = \omega_{ox}$, atunci pe curbele polarografice nu apar nici un fel de trepte de adsorbție.

R. B r d i č k a [5] discută și posibilitatea apariției treptelor de adsorbție la reducerea în două faze, prin formarea produsului intermediar — semichinonă. Dacă, în asemenea caz, se ajunge la adsorbția totală a formei reduse, treapta de adsorbție apare la atingerea primei faze, deoarece forma redusă apare abia la reducerea semichinonei (prima fază aparține

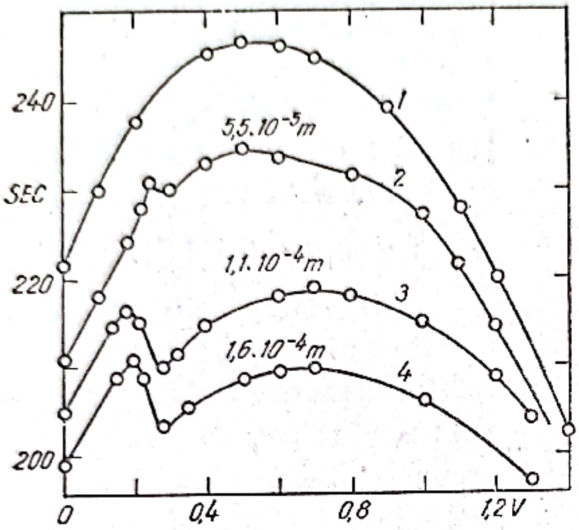


Fig. 4. — Influența albastrului de metil la pH = 7,96 asupra curbei electrocapilare. Curba *1* — soluția tampon pură. *2–4* — după adăugarea de albastru de metil (în concentrația indicată pe figură).

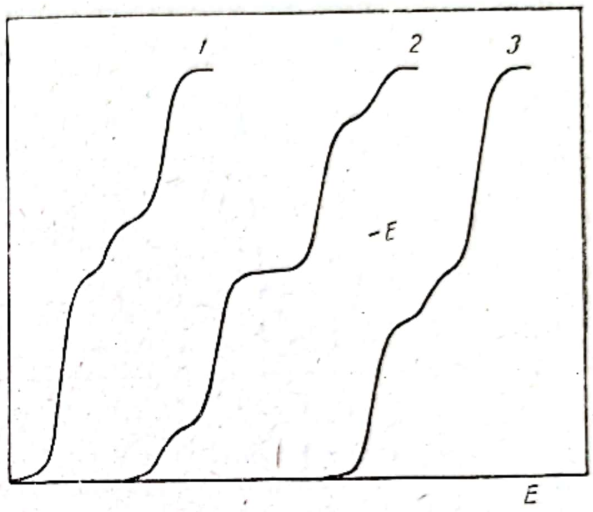


Fig. 5. — Reprezentarea schematică a curbelor polarografice la reducerea a doi electroni în două faze separate de adsorbție: *1* — a formei reduse; *2* — a formei intermediare (semichinonei); *3* — a formei oxidate.

apariției semichinonei) (fig. 5, curba 1). Acest caz a fost observat la tiocianină [6]. La adsorbția formei oxidate, treapta de adsorbție apare înainte de sfîrșitul primei faze (figura 5, curba 2), deoarece în faza a doua se reduce semichinona și în interfază apare deja forma total oxidată. Dacă se adsoarbe și forma oxidată și cea redusă, atunci pot apare două trepte de adsorbție și cînd $\omega_{ox} = \omega_r$. Adsorbția formei oxidate se manifestă prin treapta de adsorbție înainte de sfîrșitul primei faze și adsorbția formei reduse la începutul fazei a doua (nu se produce adsorbția formei concurente, deoarece la începutul fazei a doua în interfază nu se găsește forma total oxidată). Curbele de adsorbție însă apar numai atunci, dacă ambele faze de reducere sînt între ele îndeajuns de distanțate.

Dacă se ajunge la adsorbția produsului intermediar (semichinonei) treapta de adsorbție ar putea apare atît la începutul fazei întîi, deoarece semichinona este produsul de reducere pentru reacția fazei întîi, cît și la sfîrșitul fazei a doua, deoarece este în același timp forma oxidată pentru

faza a doua (figura 5, curba 2). Acest caz se manifestă la reducerea colhicinei.

La formularea matematică a adsorbţiei s-a considerat că echilibrul adsorbţiei se stabileşte foarte repede, astfel încît s-a putut aplica izoterma de adsorbţie a lui Langmuir, care este valabilă pentru stadiul staţionar. Indicaţii asupra vitezei stabilirii echilibrului de adsorbţie se obţin prin studiul curbelor dependenţei curentului faţă de timp.

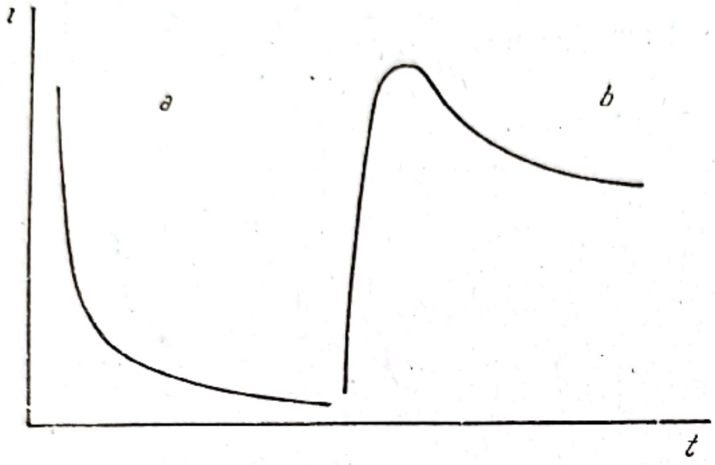


Fig. 6. — Desfăşurarea schematică a dependenţei curentului instantaneu faţă de timp, în timpul adsorbţiei. *a* — curba teoretică, *b* — curba experimentală.

După ecuaţiile menţionate pentru curentul instantaneu de adsorbţie, la un potenţial ales, este valabilă (de exemplu, ecuaţia (7)) relaţia

$$i = k_1 t^{1/6} + k_2 t^{-1/3}. \quad (24)$$

Atît timp cît primul membru al părţii a doua din relaţie este neglijabil, curentul trebuie să scadă cu timpul cu puterea $-1/3$. Însă pentru timpul $t = 0$ nu se obţine curentul infinit, deoarece la timpul $t = 0$ suprafaţa picăturii nu este zero, ci are o anumită mărime din care cauză curentul are, de asemenea, o anumită valoare limitată (figura 6, curba *a*).

Curba $i-t$, obţinută experimental, prezintă însă o formă diferită de cea teoretică. Mai întîi se observă o creştere bruscă a curentului şi abia după aceea scăderea corespunzătoare apropiată de scăderea teoretică $i = k\, t^{-1/2}$ (figura 6, curba *b*). Acest fapt a fost explicat de B r d i č k a prin viteza procesului de adsorbţie. Stabilirea echilibrului de adsorbţie este dată de ecuaţia

$$\frac{da}{dt} = \beta Z \omega C - \beta (1 + \omega C) a. \quad (25)$$

Variaţia în timp a numărului particulelor adsorbtive $\frac{da}{dt}$ este dată de diferenţa dintre numărul de particule adsorbtive $\beta\omega C (Z - a)$ şi numărul de particule care se adsorb βa. Constanta $1/\beta$ reprezintă timpul mediu de întîrziere a moleculei în stadiul de adsorbţie. Prin adaptarea acestei ecuaţii la condiţiile polarografice, R. B r d i č k a [2] a obţinut forma curbelor $i-t$, care a corespuns curbelor $i-t$ observate experimental.

Scanned with OKEN Scanner

INFLUENȚA SUBSTANȚELOR SUPERFICIAL ACTIVE, CARE SINGURE NU SÎNT SUPUSE SCHIMBĂRILOR ELECTRODICE, ASUPRA PROCESELOR DE DEPOLARIZARE

O problemă nerezolvată rămîne influența asupra proceselor electrodice a substanțelor adsorbtive, care nu se supun nici oxidării, nici reducerii. Printre primii care au atras atenția asupra acestei influențe a fost K. W i e-

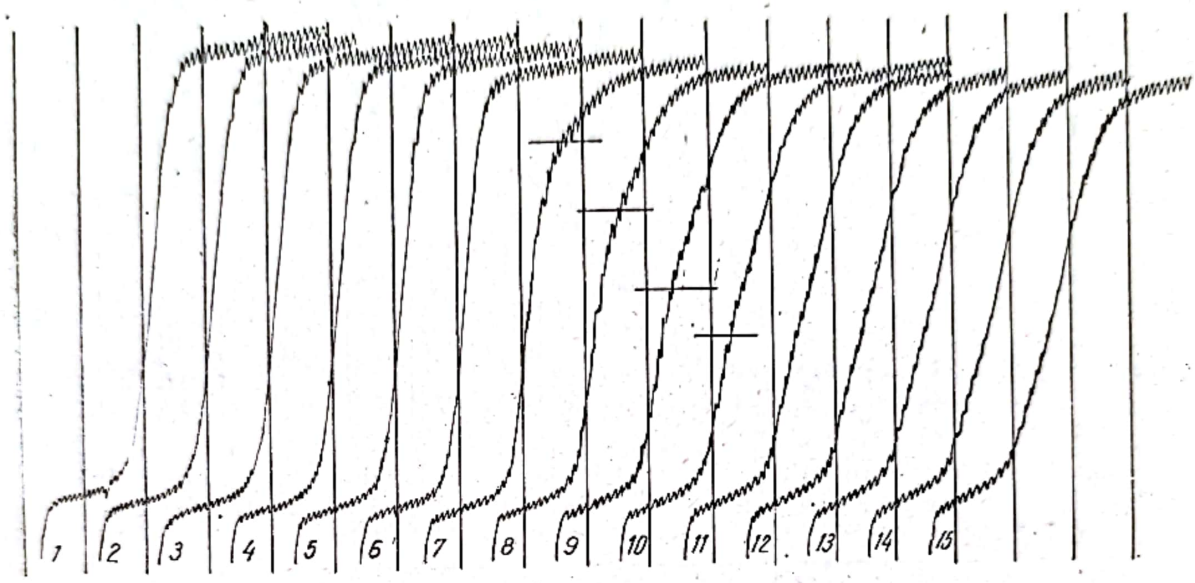


Fig. 7. — Frînarea treptei reversibile de reducere a 1,2-naftochinon-4-sulfat prin mărirea concentrației eosinei.

Curba *1* — 1,2-naftochinon-4-sulfat $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ m în soluție tampon de fosfați pH = 7; curba *2* — 15-la 10 ml soluție de la nr. 1 s-au adăugat treptat 0,05 ml eosină $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ m. Sensibilitate 1/10; acumulator 2 V.

s n e r [7]. El a observat că la reducerea catodică reversibilă a chinonelor prin adăugare de coloranți adsorbtivi din grupa eosinei, o parte a curbei se deplasează spre potențiale mai negative, astfel încît treapta de origine reversibilă se desparte în două trepte, iar la sfîrșit rămîne numai treapta mai negativă care tinde spre reversibilitate (figura 7). La oxidare, o parte a curbei se deplasează spre potențiale mai pozitive. Însă de cele mai multe ori nu se obține această curbă pozitivă, astfel încît se observă numai micșorarea treptei de origine (v. figura 8). Deoarece împiedicarea fenomenului electrodic se produce numai la o anumită concentrație a colorantului, K. W i e s n e r [7] presupune, că are loc o cristalizare bruscă a filmului care frînează reacția electrodică.

Depolarizarea reversibilă se produce numai într-un anumit timp de existență a picăturii. Viteza de adsorbție crește cu concentrația substanței superficial active și astfel se scurtează timpul în care se ajunge la reducerea reversibilă și de aceea curentul primei trepte scade. J. K o r y t a [8] a

reușit deducerea matematică cu condiția ca înălțimea primei trepte să fie limitată de viteza de difuziune a colorantului spre electrod. Curba calculată teoretic este în concordanță cu cea găsită experimental (figura 9).

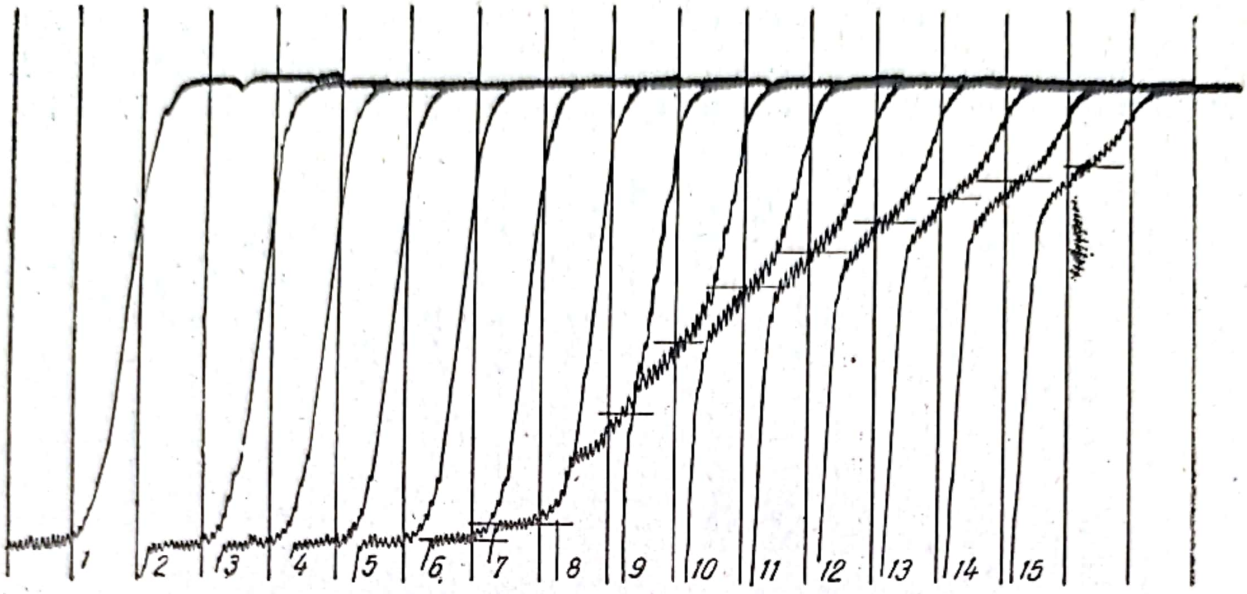


Fig. 8. — Frînarea treptei reversibile de oxidare a toluhidrochinonei prin eosină.
Curba *1* — toluhidrochinonă 10^{-3}m în soluție tampon de fosfați pH = 7; curba *2* — *15* — la 10 ml soluție de la nr. 1 s-au adăugat treptat 0,05 ml eosină, $2{,}5 \cdot 10^{-3}$m. Sensibilitatea 1/70; acumulator 2 V.

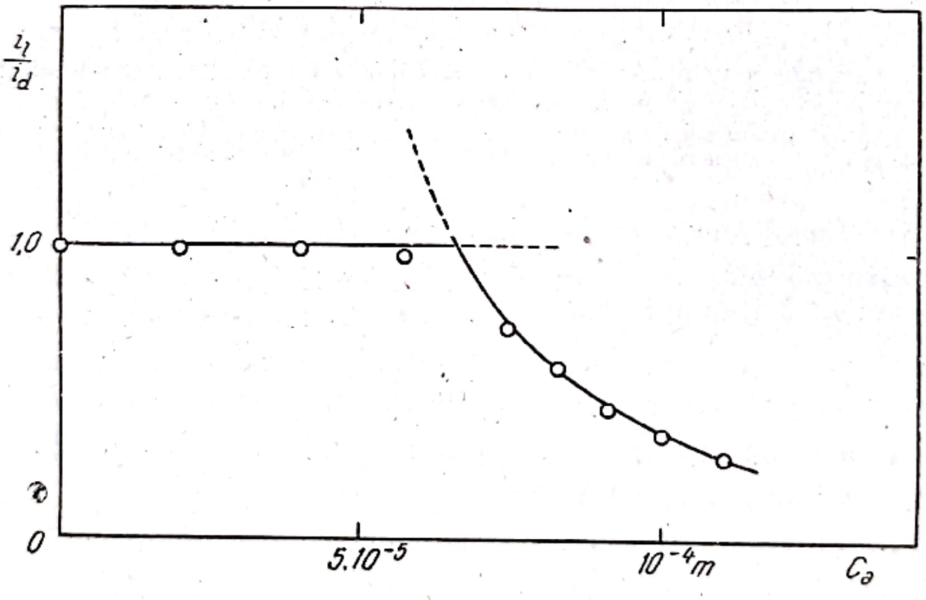


Fig. 9. — Dependența $\frac{i_l}{i_d}$ față de concentrația eritrosinei, teoretică (linia neîntreruptă) și experimentală (linia punctată).

Din cauza spațiului redus, nu se poate aminti aici marele număr de lucrări în legătură cu influența substanțelor adsorbtive asupra proceselor electrodice.

Scanned with OKEN Scanner

Aceste lucrări au fost adunate nu de mult de P. Zuman [9] într-un referat. În afară de aceasta, materialul experimental este foarte vast. Deseori au fost alese fenomene electrodice atît de complicate, încît desfășurarea lor nu este precis cunoscută.

Prezența substanțelor superficial active pe curba polarografică se manifestă în diferite moduri. Se produce o micșorare a curentului limită într-un anumit domeniu al potențialelor, la despărțirea treptei de origine în două trepte, dintre care prima poate să se micșoreze pînă la zero sau pînă la o valoare limită, sau se ajunge la dispariția completă a treptei sau numai la o deplasare și prelungire a treptei. Această influență se observă numai în domeniul potențialelor, la care are loc adsorbția substanței superficial active. Ca exemple de substanțe superficial active se pot menționa: gelatina, timolul (ambele produc efectele amintite numai în concentrații foarte mari), β-naftolul, difenil-amina, camforul, alcoolii superiori, acizii grași superiori, piridina, tribenzil-amina, ionul de tetraalchil-amină etc.

Explicația fenomenelor observate nu este pînă în prezent unitară. J. Heyrovsky [10] — [15], pe baza experiențelor proprii și a colaboratorilor [16], [17] conchide că substanțele superficial active influențează numai acele procese în care au loc reacțiile anterioare sau următoare acceptării propriu-zise a electronului. După Heyrovský acceptarea unui electron are loc foarte repede și nu poate fi stînjenită de substanțele superficial active. La experiențele efectuate de Héyrovský sau colaboratorii săi nu a fost niciuna dintre substanțele superficial active experimentate care să fi influențat reducerea unui singur electron (de exemplu, Tl^+, Ag^+ etc.). Ionii polivalenți acceptă foarte repede un singur electron, dar ionii nestabili formați apoi se dismutează. De exemplu, reducerea a doi electroni, după Heyrovský, se produce astfel

$$Me^{2+} + e \longrightarrow Me^{+}$$
$$Me^{+} + Me^{+} \longrightarrow Me + Me^{2+}.$$

Viteza dismutației dată de ecuația a doua, poate fi influențată de substanțele adsorbtive, ceea ce explică, influențarea treptei reducerii a doi și mai ales a mai multor electroni de către aceste substanțe.

M. A. Loškarev și A. A. Krjukova [18], într-o serie de lucrări, au studiat influența substanțelor superficial active, în primul rînd la reducerea de substanțe anorganice și refuză acceptarea concepției lui Heyrovský despre dismutație. Explicația lor care se bazează pe influența razei ionice asupra vitezei de străpungere a filmului de adsorbție, completează imaginea despre pătrunderea ionului prin bariera de potențial a filmului de adsorbție, ceea ce este legată de o anume activare

a energiei. Confirmarea mecanismului de activare a fost dată în primul rînd prin faptul că au reuşit să împiedice depunerea cationilor monovalenţi (Tl^+, Ag^+) după adăugarea unor substanţe superficial active (de exemplu, tribenzil-amina).

BIBLIOGRAFIE

1. R. BRDIČKA, E. KNOBLOCH, Z. Elektrochemie, *47*, 721 (1941).
2. — Z. Elektrochem., *48*, 278 (1942).
3. — Collection, *12*, 572 (1947).
4. M. VOŘÍŠKOVÁ, după cit. 3.
5. R. BRDIČKA, Chem. Listy, *38*, 252 (1944).
6. M. VOŘÍŠKOVÁ, Collection, *12*, 607 (1947).
7. K. WIESNER, Chem. Listy, *40*, 93 (1946); Collection, *12*, 594 (1947).
8. J. KORYTA, Chem. Listy, *47*, 340 (1953); Collection, *18*, 206 (1953).
9. P. ZUMAN, Chem. Zvesti, *8*, 789 (1954).
10. J. HEYROVSKÝ, F. ŠORM, J. FOREJT, Collection, *12*, 11 (1947).
11. — Collection, *19*, supliment I, 58 (1954).
12. J. HEYROVSKÝ, J. FOREJT, *Polarografia oscilografică*, Praga, 1953.
13. J. HEYROVSKÝ, Chem. Zvesti, *8*, 617 (1954).
14. — Discussions Farad. Soc., *1*, 224 (1947).
15. J. HEYROVSKÝ, M. MATYÁŠ, Collection, *16*, 455 (1951).
16. M. MATYÁŠ, Chem. Listy, *46*, 65 (1951).
17. M. DRATOVSKÝ, M. EBERT, Chem. Listy, *45*, 88 (1951); *48*, 498 (1954).
18. M. A. LOŠKAREV, A. A. KRJUKOVA, J. Fiz. Chim., *22*, 805, 815 (1948); *23*, 209, 1457 (1949); *26*, 731, 737 (1952); *30*, 2336 (1956); *31*, 452 (1957); Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., *62*, 97 (1948); *72*, 919 (1950); J. anal. Chim., *6*, 166 (1951).
19. M. A. LOŠKAREV, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., *72*, 729 (1950).

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL XIX

CURENȚII CINETICI

Pînă acum s-au discutat numai curenții de difuziune, adică aceia, la care asupra mărimii curentului a decis viteza de difuziune a depolarizantului.

La curenții *cinetici*, curentul este limitat de viteza reacției chimice, care are loc la suprafața electrodului. Este vorba de trei tipuri de reacții chimice:

a) reacțiile anterioare fenomenului electrodic propriu-zis;

b) reacțiile simultane fenomenului electrodic (reacția catalitică) și

c) reacțiile în continuare [92], [93].

În primul caz, datorită reacției chimice, un depolarizant se formează din substanțele inactive polarografic, care apoi este redus, eventual oxidat, la electrod. Reacțiile catalitice se caracterizează prin faptul că produsul transformării electrodice este regenerat prin reacția chimică în depolarizant propriu. La reacțiile în continuare, produsul primar al depolarizării trece într-o formă inactivă polarografic. Primul care a recunoscut caracterul cinetic al curentului și l-a explicat just, a fost K. Wiesner [1] în anul 1943.

K. Wiesner [1] a studiat treapta anodică a leucoformei chinonei roșii și a găsit că se oxidează la același potențial al jumătății de treaptă, la care are loc reducerea chinonei roșii. El a preparat leucoforma prin reducerea chinonei roșii cu hidrogen, în prezența paladiului coloidal.

Cu ajutorul unor mici cantități de paladiu coloidal a obținut treapta anodică de difuziune reversibilă a leucoformei chinonei roșii. Însă în prezența unei cantități mai mari de paladiu a observat mărirea curentului limită anodic aproximativ de trei ori în atmosferă de hidrogen (nu însă în cea de azot) (figura 1).

Scanned with OKEN Scanner

Din leucoformă se formează, prin oxidarea anodică la electrod, chinona roşie, care însă cu hidrogen activ este redusă la leucoforma iniţială; aceasta, ca urmare a respectării echilibrului la electrod, este din nou oxidată electrodic. Hidrogenul care cedează electroni chinonei roşii formată la electrod, este în acelaşi timp oxidat ($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$). La fel cu chinona roşie acţionează şi alţi indicatori redox reversibili, ca de exemplu: benzochinona, 2,6-diclor-fenol-indofenol etc.

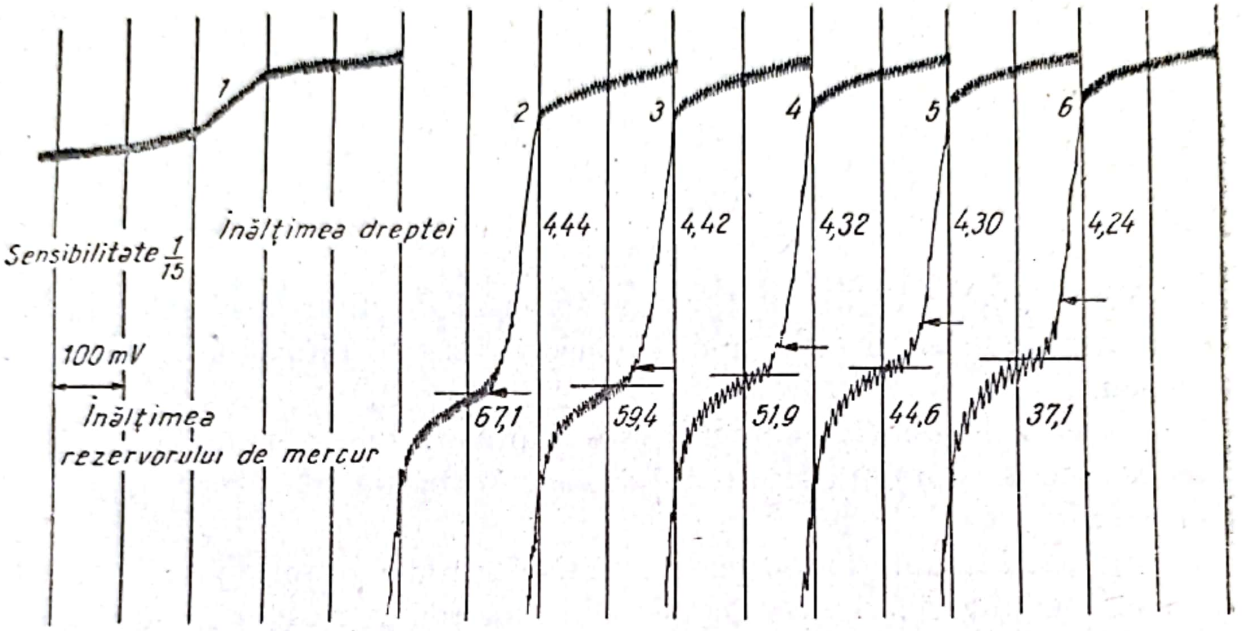


Fig. 1. — Curbele polarografice ale soluţiei de indigosulfat în soluţie tampon pH = 7. Curba *1* — înaintea reducerii; curbele *2* — *6* — după adăugare de 0,5 ml soluţie de paladiu şi barbotare de hidrogen. Prin săgeată s-a însemnat înălţimea curbelor, care ar corespunde curenţilor de difuziune.

Mărirea treptei $\bar{i}_k$ este dată de viteza de oxidare a hidrogenului

$$\bar{i}_k = nF\bar{q}\,\frac{dy}{dt}, \tag{1}$$

unde y reprezintă cantitatea de hidrogen oxidat. După reacţia cineticei, pentru $\frac{dy}{dt}$ se poate scrie

$$\frac{dy}{dt} = KC_{\mathrm{H}}\,[\mathrm{Ox}]_0, \tag{2}$$

unde C_{H} este concentraţia hidrogenului activ de la suprafaţa paladiului, $[\mathrm{Ox}]_0$ — concentraţia formei oxidate a indicatorului redox de la suprafaţa electrodului şi K — constanta de viteză. Dacă pentru suprafaţa medie a picăturii se introduce $\bar{q} = 0{,}51\,(mt_1)^{2/3}$ şi considerînd concentraţia hidrogenului activ C_{H}, care este în exces, constantă, atunci se poate nota KC_{H} prin k şi se obţine expresia

$$\bar{i}_k = 0{,}51\;nFm^{2/3}\,t_1^{2/3}\,k[\mathrm{Ox}]_0. \tag{3}$$

Din ecuațiile deduse reiese

$$\bar{i}_k = kh^0, \tag{4}$$

de unde rezultă că curentul cinetic nu depinde de înălțimea coloanei de mercur h, ceea ce reprezintă criteriul cel mai simplu pentru identificarea curenților cinetici. Din ecuație mai reiese că dependența curentului cinetic față de timp este parabola $i = kt^{2/3}$, cum s-a și confirmat experimental. Această descoperire importantă a lui W i e s n e r a îndreptat atenția spre studierea curenților polarografici conduși de viteza reacției chimice.

O prelucrare matematică mai adîncă a primului caz menționat la curenții cinetici este dificilă, mai ales în ceea ce privește calcularea constantei de viteză, deoarece este vorba de un sistem eterogen (paladiu coloidal).

METODE PENTRU CALCULAREA CURENȚILOR CINETICI

Pentru calcularea constantelor de viteză din mărimea curenților cinetici există, în general, două metode: una simplă, aproximativă și alta exactă.

Metoda aproximativă, introdusă de către R. B r d i č k a și K. W i e s n e r [2], [3] se bazează pe imaginarea unui strat subțire, reactiv, de la suprafața electrodului, în care are loc reacția chimică respectivă. Grosimea acestui strat este în strînsă legătură, printr-un raport simplu, cu constanta de viteză a reacției respective.

Scăderea concentrației substanțelor de la suprafața electrodului prin reacția chimică este compensată prin difuziunea din interiorul soluției; acest transport spre electrod este exprimat prin cunoscuta condiție de difuziune a lui Ilkovič. Această metodă, ușor de aplicat și în cazul reacțiilor complicate, dă rezultate destul de precise chiar pentru reacțiile ce se produc rapid. Întrebuințarea și limitarea ei au fost arătate de R. B r d i č k a [5]—[8] și V. H a n u š [9], care, cu ajutorul acestei metode au rezolvat cîteva scheme de reacții pentru reacțiile bimoleculare. Puțin după aceea (1947) această problemă a fost rezolvată exact fără ipoteza stratului de reacție. J. K o u t e c k ý și R. B r d i č k a [10] și J. K o u t e c k ý [11] au exprimat variațiile concentrației de la electrod, datorită difuziunii și reacției chimice, prin sistemul ecuației diferențiale, nu însă referitoare la picătura crescîndă, ci la electrodul *plan*. Pentru a putea întrebuința rezultatele obținute pentru electrodul de mercur picător, unde este valabilă influența mișcării relative a electrodului de

mercur în sens opus soluţiei, rezultatul a fost înmulţit cu factorul de corecţie $\sqrt{7/3}$, găsit de Ilkovič la deducerea ecuaţiei curentului de difuziune. Întrebuinţarea acestui factor de corecţie pentru curenţii cinetici nu a fost întemeiată, deoarece în cazul curenţilor cinetici adevăraţi, factorul de corecţie se apropie de unu. Din această cauză, valorile curenţilor limită calculate teoretic s-au deosebit oarecum de cele găsite experimental şi curenţii calculaţi prin metoda aproximativă au corespuns mai mult valorilor experimentale.

Abia în anul 1953 J. Kouteckỳ [12], [13] a rezolvat această problemă pentru electrodul de mercur picător, cuprinzînd corecţia pentru creşterea electrodului picător, direct în sistemul ecuaţiilor diferenţiale. El a rezolvat aceste ecuaţii complicate prin metoda parametrilor [14] fără dimensiuni şi a dedus pentru tipurile de reacţii amintite, funcţiile exacte, care indică dependenţa curenţilor cinetici de parametrii corespunzători.

Întrebuinţarea metodelor aproximative şi precise va fi menţionată ca exemplu în capitolele ce urmează.

REACŢIILE ANTERIOARE FENOMENULUI ELECTRODIC

În cazul acestui tip de reacţie, forma electroactivă se formează prin reacţia chimică din forma inactivă sau mai puţin activă (aceasta se întîmplă, de exemplu, la reducerea din forma ce se reduce la un potenţial mai negativ decît treapta considerată) în imediata apropiere a electrodului. Între forma activă polarografic şi cea inactivă, există în soluţie un echilibru, caracterizat prin constanta de echilibru. Prin consumarea formei active în reacţia electrodică, echilibrul este mereu deplasat şi curentul este determinat de viteza prin care el se restabileşte din nou.

19.1. CURENŢI CONDUŞI DE VITEZA DE DESHIDRATARE

F. G. Jaboda [15] a observat în anul 1935, că înălţimea treptei de reducere a formaldehidei în soluţia neutră a unui electrolit indiferent este mult mai mică decît în soluţie de hidroxid de sodiu. Această diferenţă se micşorează prin creşterea temperaturii; la 80°C înălţimile ambelor trepte sînt practic egale şi corespund reducerii a doi electroni.

K. Veselý şi R. Brdička [16] şi R. Bieber şi G. Trümpler [17] au studiat amănunţit influenţa pH-ului asupra înălţimii treptei formaldehidei în mediu de soluţie tampon la 20°C. Ei au arătat că în întreg domeniul pH-ului, înălţimea treptei este mai mică decît corespunde concentraţiei analitice, practic independentă de înălţimea rezervo-

Scanned with OKEN Scanner

rului (figura 2); de asemenea și înălțimea maximă a treptei la pH = 13,15 corespunde aproximativ la 1/5 din curentul de difuziune teoretic (figura 3). În afară de aceasta, înălțimea treptei depinde și de calitatea și concentrația soluției tampon.

Se va demonstra la un caz simplu deducerea dată de K. Veselý și de R. Brdička [16] prin metoda aproximativă pentru comportarea formaldehidei în soluții tampon.

Formaldehida este prezentă în soluție sub forma hidratată ca metil-glicol,

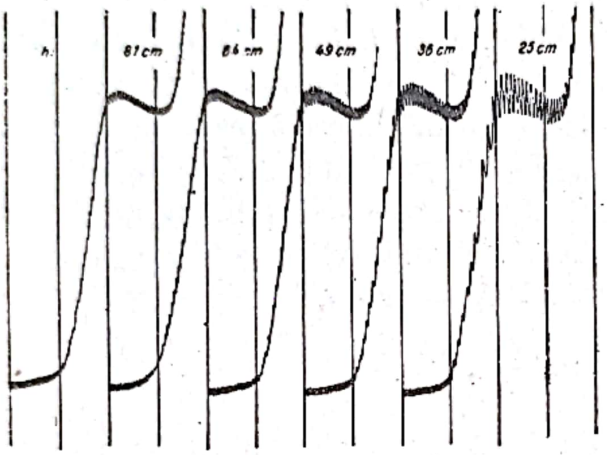


Fig. 2. — Variația curentului limită al formaldehidei cu înălțimea rezervorului. Formaldehidă $3{,}75.10^{-3}$m în soluția tampon pH = 9,2.

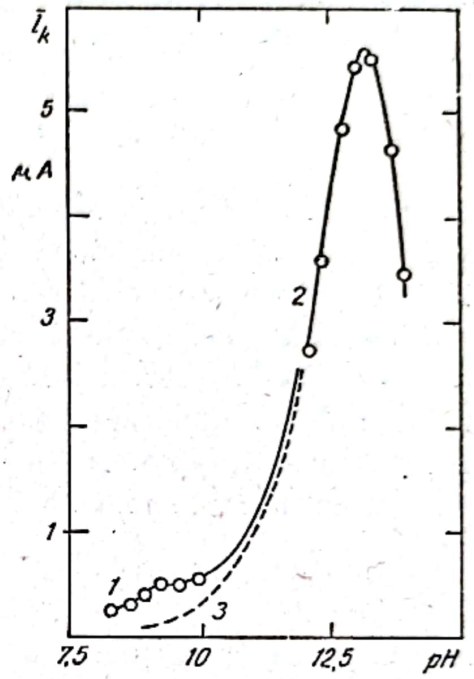


Fig. 3.— Curenții limită ai formaldehidei 4.10^{-3}m în soluție tampon de borați (curba *1*) și în soluții de hidroxid de sodiu (curba *2*) în dependență de pH. Punctele exprimă valorile stabilite experimental; curbele trase corespund desfășurării teoretice; curba punctată *3* corespunde curenților corespunzători catalizei ionilor de hidroxil în soluții tampon de borați.

care nu se poate reduce. Forma hidratată este în echilibru cu cea aldehidică (forma deshidratată)

$$\begin{matrix} H & OH \\ & C \\ H & OH \end{matrix} \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} \begin{matrix} H \\ \\ H \end{matrix} C = O + H_2O,$$

unde k este constanta vitezei de deshidratare și k' constanta vitezei de hidratare. La electrod se reduce numai forma aldehidică liberă, din care cauză echilibrul de la suprafața electrodului se deplasează și se formează

din nou forma aldehidică. Echilibrul este caracterizat prin constanta de echilibru

$$K_k = \frac{[f]}{[f_{aq}]} = \frac{k}{k'}. \tag{5}$$

unde [f] reprezintă concentraţia formei libere şi $[f_{aq}]$ concentraţia formei hidratate a formaldehidei.

Viteza de formare a formei aldehidice libere, v, este dată de raportul cunoscut

$$v = \frac{d[f]}{dt} = k\,[f_{aq}]_0, \tag{6}$$

în care s-a notat cu indicele 0 concentraţia de la suprafaţa electrodului. Dacă se consideră că la electrod se reduc numai particulele formaldehidei libere care se formează pe distanţa μ de la electrod, atunci curentul este determinat de numărul particulelor formei libere f, care se formează prin deshidratarea formei hidratate f_{aq} în volumul $\Delta V = \mu\,\bar{q}$, unde $\bar{q}$ este suprafaţa mijlocie a electrodului, exprimată în cm^2 şi μ aşa-numita grosime a stratului de reacţie în cm; deci volumul ΔV este în cm^3.

Curentul mijlociu este dat de relaţia cunoscută

$$\bar{i} = nF\,\frac{dN}{dt}, \tag{7}$$

unde expresia $\frac{dN}{dt}$ reprezintă numărul de particule reduse la electrod, care este dat de numărul particulelor formei aldehidice libere formate în unitatea de timp, în volumul ΔV, prin deshidratarea formei f_{aq}

$$\frac{dN}{dt} = \Delta V\,\frac{d[f]}{dt} = \mu\bar{q}\,k\,[f_{aq}]_0. \tag{8}$$

Astfel, pentru curentul limită mijlociu relaţia este

$$\bar{i}_k = n\,F\,\bar{q}\,\mu\,k\;\;[f_{aq}]_0. \tag{9}$$

Această ecuaţie este adesea înmulţită cu factorul 10^{-3}; în acest caz volumul de reacţie, ΔV, este exprimat în litri.

Avînd în vedere raportul pentru suprafaţa mijlocie a electrodului picător $\bar{q} = 0{,}51\;m^{2/3}\,t_1^{2/3}$ înseamnă, aşa după cum s-a spus în introducere, că curentul cinetic nu depinde de înălţimea rezervorului

$$\bar{i}_k = kh^0. \tag{10}$$

Dependenţa curentului cinetic instantaneu faţă de timp este dată de parabola cu exponentul 2/3

$$i_k = k\,t^{2/3}. \tag{11}$$

Scanned with OKEN Scanner

Forma hidratată inactivă a formaldehidei din care ia naștere depolarizantul este condusă la electrod numai prin difuziune, astfel încît curentul cinetic este dat, la prima aproximație, în același timp de condiția de difuziune a lui Ilkovič

$$\bar{i}_k = \bar{\varkappa}\,([f_{aq}] - [f_{aq}]_0) = \bar{i}_{df_{aq}} - \bar{\varkappa}\,[f_{aq}]_0, \tag{12}$$

unde $\bar{i}_{df_{aq}}$ reprezintă curentul de difuziune ipotetic al formei hidratate a formaldehidei. Prin introducerea valorii pentru $[f_{aq}]_0$ în ecuația (9) se obține relația

$$\bar{i}_k = \frac{\frac{n F \bar{q} \mu k}{\bar{\varkappa}}}{1 + \frac{n F \bar{q} \mu k}{\bar{\varkappa}}} \bar{i}_{df_{aq}}. \tag{13}$$

Cu această ecuație se pot demonstra unele calități ale curentului limită, atunci cînd viteza reacției chimice este apreciabilă.

1. Deoarece $\bar{i}_{df_{aq}} = \bar{\varkappa}\ C$, curentul limită trebuie să fie proporțional cu concentrația analitică.

2. Dacă viteza de reacție este mică ($n F \bar{q} \mu k \ll \bar{\varkappa}$), membrul al doilea de la numitor poate fi neglijat față de 1 și atunci

$$\bar{i}_k = n F \bar{q} \mu k C. \tag{14}$$

Curentul cinetic este, în acest caz, foarte mic în comparație cu curentul de difuziune ipotetic $\bar{i}_d$ și atunci înălțimea treptei nu depinde de înălțimea rezervorului.

3. Dacă viteza de reacție nu este prea mică, nu se poate neglija membrul al doilea al numitorului față de unu. În acest caz viteza de difuziune poate influența curentul; acești curenți depind în parte de înălțimea rezervorului (curenți semicinetici). Dacă viteza de reacție este mai mare decît viteza de difuziune ($n F \bar{q} \mu k \gg \bar{\varkappa}$) atunci la numitor se poate neglija 1 față de membrul al doilea, adică

$$\bar{i}_k = \bar{\varkappa}\ C = \bar{i}_d. \tag{15}$$

Aceste transformări ale curentului cinetic la curent semicinetic sau chiar la curent de difuziune pot fi efectuate în unele cazuri prin mărirea temperaturii sau schimbarea pH-ului.

4. Din ecuația (13) menționată, se poate calcula produsul μk, care este proporțional cu viteza reacției chimice

$$\mu k = \frac{\bar{i}_k}{\bar{i}_d - \bar{i}_k} \frac{\bar{\varkappa}}{n F \bar{q}}. \tag{16}$$

Dacă se înlocuieşte pentru $\bar{\varkappa} = 0{,}627\ n\ F\ D^{1/2}\ m^{2/3}\ t_1^{1/6}$ şi pentru suprafaţa mijlocie a picăturii $\bar{q} = 0{,}51\ m^{2/3}\ t_1^{2/3}$, se obţine relaţia

$$\mu k = \frac{\bar{i}_k}{\bar{i}_d - \bar{i}_k}\ 1{,}23 \sqrt{\frac{D}{t_1}}. \tag{17}$$

Pentru calcularea constantei de viteză k este necesar să se cunoască grosimea stratului de reacţie μ. Modul determinării ei a fost arătat de K. Wiesner [4]. El s-a folosit în acest scop de raportul lui Einstein şi Smoluchovský pentru deplasarea medie a particulelor $\overline{\Delta x}$ în sensul axei x în timpul difuziunii

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{2\ D\ t}, \tag{18}$$

unde D reprezintă coeficientul de difuziune şi t – timpul. După Wiesner, grosimea stratului de reacţie μ este dată de jumătatea deplasării, pe care o execută molecula depolarizantului format în timpul existenţei sale τ

$$\mu = \tfrac{1}{2} \sqrt{2\ D\ \tau}. \tag{19}$$

După cum a arătat J. Koutecký şi R. Brdička [10] prin rezolvarea ecuaţiilor diferenţiale, şi E. Budevski [18] prin calculul statistic exact, pentru valoarea exactă a lui μ rezultă relaţia

$$\mu = \sqrt{D\ \tau}. \tag{20}$$

Timpul mediu de existenţă al depolarizantului este dat pentru reacţiile monomoleculare de valoarea inversată a constantei de viteză a acelei reacţii, a cărei moleculă a depolarizantului este inactivă, aceasta este în cazul de faţă, constanta de viteză a hidratării k'

$$\mu = \sqrt{\frac{D}{k'}}, \tag{21}$$

şi referitor la ecuaţia (5)

$$\mu = \sqrt{\frac{D\ K_h}{k}}. \tag{22}$$

Prin introducerea acestui raport în ecuaţia (13) şi exprimarea lui $\bar{q}$ şi a lui $\bar{\varkappa}$ se obţine relaţia finală

$$\frac{\bar{i}_k}{\bar{i}_{df_{aq}}} = \frac{0{,}81 \sqrt{K_h\ k\ t_1}}{1 + 0{,}81 \sqrt{K_h\ k\ t_1}}. \tag{23}$$

În rezolvarea exactă cu ajutorul ecuaţiilor diferenţiale, care va fi arătată la un alt exemplu, se obţine formula asimptotică, numai că în locul coefi-

Scanned with OKEN Scanner

cientului 0,81 se află coeficientul 0,87, eventual [18a] 0,886. Pentru calculele foarte precise este nevoie să se utilizeze funcțiile din tabela 1, cap. XVII

$$\frac{\bar{i}_k}{\bar{i}_d} = \overline{F}(\chi_1), \tag{24}$$

în care, pentru formaldehidă [19] (și deshidratare în general)

$$\chi_1 = 1{,}31 \sqrt{K_h k t_1}.$$

Astfel, din ecuațiile menționate sau funcțiile date se poate determina constanta vitezei de deshidratare k, dacă se cunoaște constanta de echilibru K_h; altfel se poate determina numai produsul $K_h k$.

Pentru explicarea influenței pH-ului asupra înălțimii treptei formaldehidei a fost necesar să se țină seamă și de o altă considerație referitoare la cataliza acid-bază. Valoarea k depinde de pH și compoziția soluției tampon, conform relației cunoscute

$$k = k_0 + k_{H_3O}[H_3O^+] + k_{OH}[OH^-] + \Sigma k_A[A] + \Sigma k_B[B], \tag{25}$$

unde simbolul k cu indicele respectiv exprimă constantele catalitice ale particulelor în parte, A și B — acizii și bazele în general, k_0 — constanta catalitică a dizolvantului (de exemplu H_2O). R. B r d i č k a [19] a efectuat o serie de probe precise și a aplicat teorii exacte; el a găsit următoarele valori ale produselor constantelor catalitice și de echilibru

$$K_h k_{OH} = 0{,}58\,;\ K_h k_{H_2BO_3^-} = 1{,}3.10^{-3} \text{ și } K_h k_{H_2O} = 1{,}5.10^{-5}.$$

R. B r d i č k a [14] a explicat de asemenea, comportarea anormală a formaldehidei în soluții de săruri neutre, fără soluție tampon, în care curentul limită (al formaldehidei) crește cu concentrația formaldehidei aproape cu un sfert (figurile 4, 5). Acest fenomen este datorit faptului, că la reducerea formaldehidei apar la suprafața electrodului ioni OH^- care acționează catalitic asupra curentului limită; concentrația lor crește cu concentrația formaldehidei (autocataliza). Dependența înălțimii treptei de concentrația formaldehidei poate fi dedusă în mod simplu prin metoda aproximativă prin înlocuirile în formula (23), care poate fi scrisă sub forma

$$\frac{\bar{i}_k}{\bar{i}_d - \bar{i}_k} = 0{,}81 \sqrt{K_h k t_1}. \tag{26}$$

Constanta de viteză k este dată de relația

$$k = k_{H_2O} + k_{OH}[OH^-]_0, \tag{27}$$

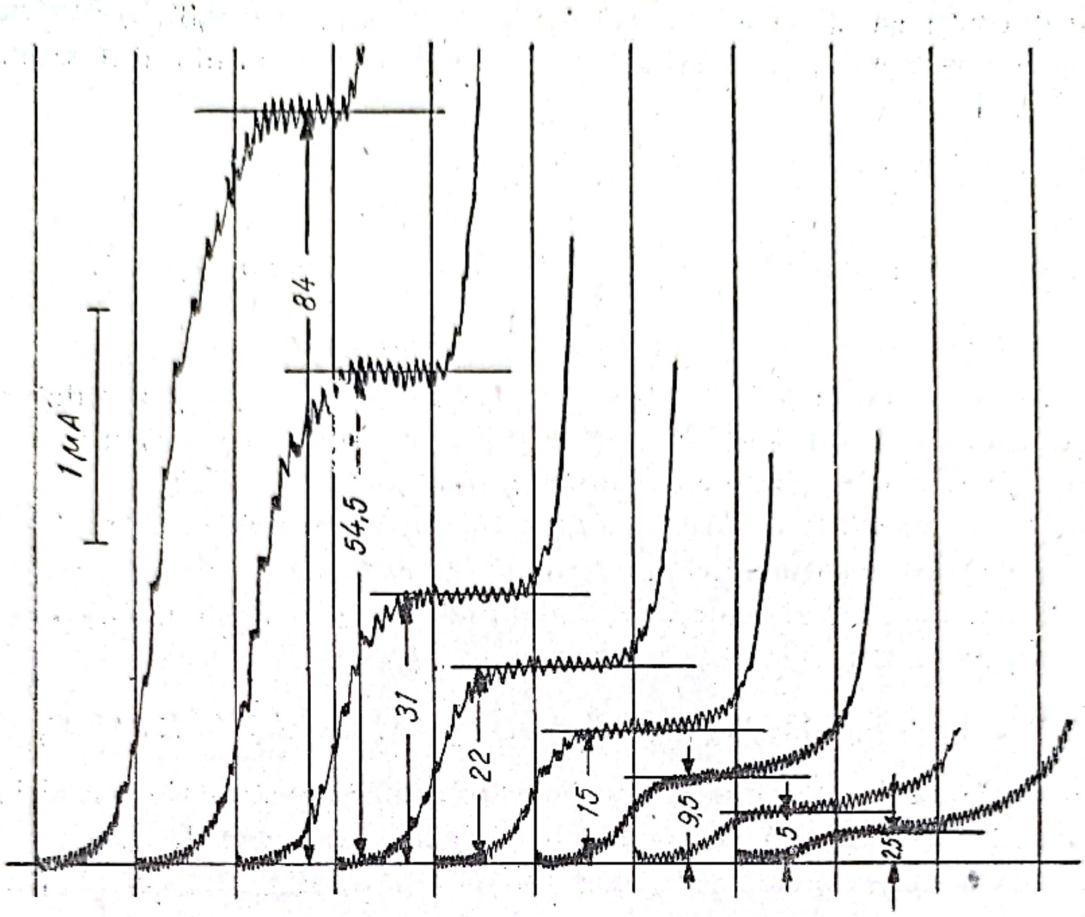


Fig. 4. — Curbele polarografice ale formaldehidei în KCl 0,1 N. Curbele corespund concentrației formaldehidei (de la stînga spre dreapta): 0,02; 0,016; 0,010; 0,008; 0,006; 0,004 și 0,002 m.

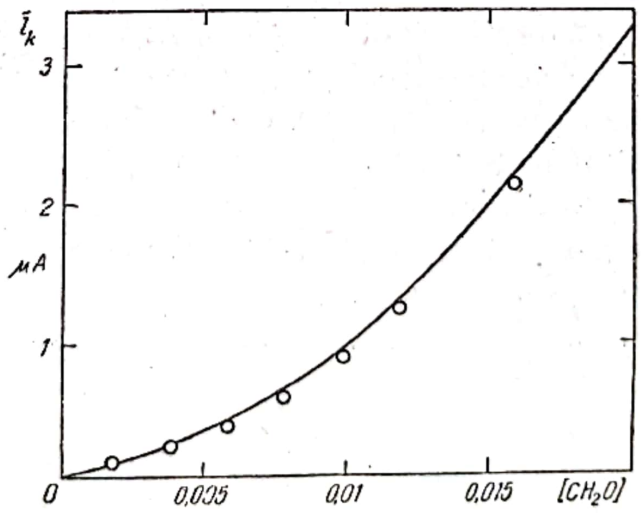


Fig. 5. — Dependența curenților limită ai formaldehidei față de concentrație în KCl 0,1 N.

unde prin $[OH^-]_0$ s-a notat concentrația ionilor de hidroxil de la suprafața electrodului, care poate fi exprimată din ecuațiile

$$\bar{i}_k = 0{,}627\ F\ m^{2/3}\ t_1^{1/6}\ D_{OH}^{1/2}\ [OH^-]_0, \tag{28}$$

și

$$\bar{i}_d = 0{,}627\ 2F\ m^{2/3}\ t_1^{1/6}\ D_f^{1/2}\ [CH_2O]_a, \tag{29}$$

$[CH_2O]_a$ fiind concentrația analitică totală a formaldehidei.

Deci

$$[OH^-]_0 = 2\sqrt{\frac{D_f}{D_{OH}}}\,[CH_2O]_a\,\frac{\bar{i}_k}{\bar{i}_d}. \tag{30}$$

Această deducere se bazează pe presupunerea, că în stratul de reacție concentrația ionilor OH^- este constantă și concentrația ionilor OH^- în soluție este neglijabilă. Prin introducerea acestei ecuații în expresia constantei de viteză (ecuația (27)) și după obținerea constantei în acest mod și introducerea ei în ecuația (26), rezultă relația

$$\left(\frac{\bar{i}_k}{\bar{i}_d - \bar{i}_k}\right)^2 = 0{,}661\ K_h\, k_{H_2O}\, t_1 + 1{,}322\ K_h\, k_{OH}\, t_1 \sqrt{\frac{D_f}{D_{OH}}}\,[CH_2O]_a\,\frac{\bar{i}_k}{\bar{i}_d}. \tag{31}$$

J. Koutecký [20] a rezolvat această problemă prin metoda exactă și dă ca rezultat o funcție care poate fi exprimată aproximativ prin expresia

$$\left(\frac{\bar{i}_k}{\bar{i}_d}\right) \cong 0{,}81\ K_h\, k_{H_2O}\, t_1 + 0{,}996\ K_h\, k_{OH}\, t_1 \sqrt{\frac{D_f}{D_{OH}}}\,[CH_2O]_a\,\frac{\bar{i}_k}{\bar{i}_d}. \tag{32}$$

Pentru un anumit domeniu de concentrație, unde primul membru al părții drepte a acestor ecuații este mic, curenții limită ai formaldehidei trebuie să fie, după rezolvarea aproximativă, cam cu o treime mai mari decît după rezolvarea exactă. În lucrările lui R. Brdička [19] rezultatele probelor au corespuns rezolvării aproximative. Un alt studiu [21] a arătat însă că curenții polarografici sînt mai mari în lucările citate din cauza îndepărtării insuficiente a ionilor de hidroxil ce au luat naștere prin reducerea formaldehidei, în jurul electrodului după căderea picăturii. Eliminînd acest transport al polarizării de concentrație de la picătură la picătură (prin întrebuințarea capilarei lui Smoler), rezultatele sînt în concordanță cu rezolvarea exactă. Pentru concentrații foarte mici ale formaldehidei și la o existență scurtă a picăturii, curentul limită al formaldehidei se comportă în soluțiile neutre fără mediul soluțiilor tampon, ca un curent cinetic, limitat prin reacția chimică anterioară din soluție, deoarece deshidratarea este în aceste cazuri catalizată mai ales de apă. Curentul este

Scanned with OKEN Scanner

proporţional cu concentraţia analitică a formaldehidei. Curentul instantaneu este proporţional $i = kt^{2/3}$, iar cel mediu nu depinde de înălţimea rezervorului.

La o concentraţie mare a formaldehidei şi o existenţă mai îndelungată a picăturii, acţionează catalitic în primul rînd ionii de hidroxil de la suprafaţa electrodului. Curentul este aproximativ proporţional cu concentraţia analitică a formaldehidei la puterea a doua. Curentul instantaneu este proporţional $i = kt^{7/6}$, după cum a confirmat L. Němec [21a], iar cel mediu scade cu creşterea înălţimii rezervorului ($i \sim h^{-1/2}$).

În mod asemănător formaldehidei se comportă acidul glioxilic, studiat de J. Kůta [22]. El prezintă trepte mult mai pozitive decît formaldehida, astfel încît comportarea lui poate fi studiată în soluţii H_2SO_4 17 m pînă la NaOH 10 m. În soluţiile acide, unde apare numai o singură treaptă, curentul este condus de viteza de deshidratare a acidului glioxilic nedisociat, care este catalizat acid. Rezultatele polarografice arată, că anionul glioxalat este mai puţin hidratat decît acidul nedisociat şi viteza deshidratării sale este în general catalizată bazic. Pentru constantele de viteză catalitice ale anionului glioxalat J. Kůta [22] a găsit următoarele valori

$$2_{K_h}k_{OH^-} = 3.10^2, \quad 2_{K_h}k_{H_2BO_3^-} = 5{,}5.10^{-2} \text{ şi } 2_{K_h}k_{H_2O} = 3{,}65.10^{-4},$$

2_{K_h} este constanta de deshidratare a anionului.

Kůta a explicat micşorarea curentului limită în hidroxidul de sodiu concentrat prin disocierea grupării aldehidice hidratate la anion nereductibil; el a mai arătat că acest echilibru de disociere este mobil.

19.2. CURBA POLAROGRAFICĂ DE DISOCIERE ŞI RECOMBINARE A IONILOR

La studierea polarografică a acizilor organici (de exemplu, a acidului piruvic, fenil-glioxilic etc.) în dependenţă de pH s-a observat că la creşterea pH-ului treapta iniţială se desparte în două trepte a căror sumă este constantă (figura 6). Cu mărirea valorilor pH-ului se micşorează înălţimea treptei care se formează la un potenţial mai pozitiv $\bar{i}_{poz.}$ şi creşte înălţimea treptei care se formează la un potenţial mai negativ $\bar{i}_{neg.}$; la valori mai mari ale pH-ului rămîne numai treapta mai negativă. Dacă înălţimile treptelor corespunzătoare, în funcţie de pH, sînt înregistrate grafic, atunci această dependenţă are forma curbei de disociere (figura 7). Matematic, variaţia înălţimilor treptelor poate fi exprimată prin relaţia

$$\text{pH} = \text{const} + \log \frac{\bar{i}_{neg.}}{\bar{i}_{poz.}}, \tag{33}$$

care este analoagă ecuației lui Henderson-Hasselbach

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}, \qquad (34)$$

unde pK_a reprezintă logaritmul zecimal negativ al constantei de disociere K_a;

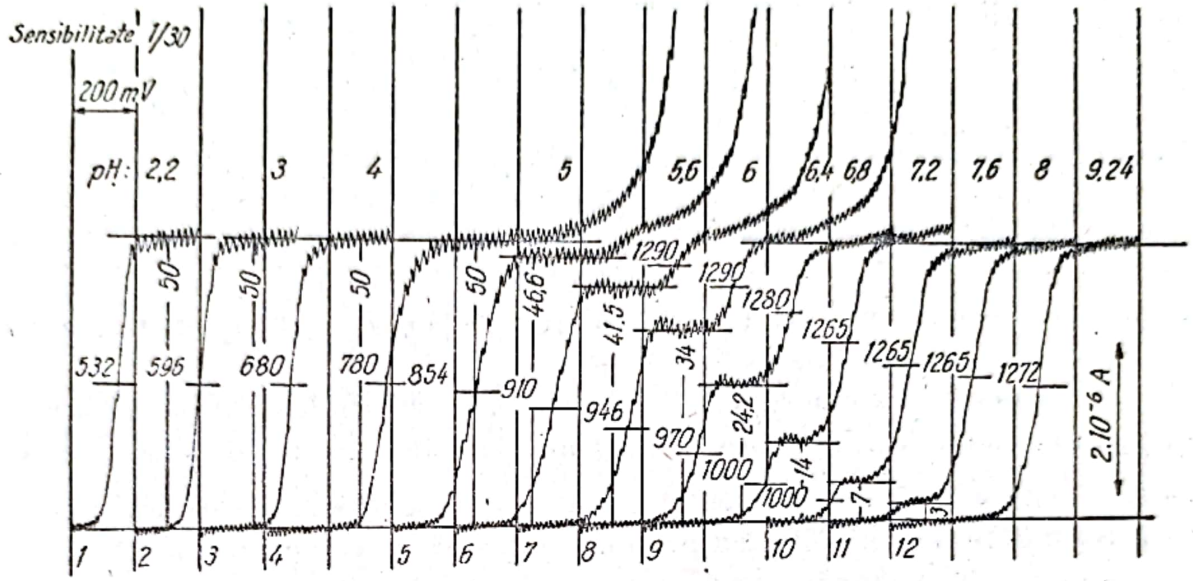


Fig. 6. — Curbele polarografice ale acidului fenilglioxilic în soluții tampon pH = 2,2 pînă la pH = 9,24. Valorile potențialelor jumătăților de trepte față de electrodul normal de calomel.

[A⁻] este concentrația în anioni a acidului și [HA] este concentrația în moleculele nedisociate ale acidului.

Deci treapta mai pozitivă poate fi atribuită reducerii moleculelor nedisociate ale acidului și treapta mai negativă, reducerii anionilor, care au sarcina negativă și se reduc la un potențial mai negativ.

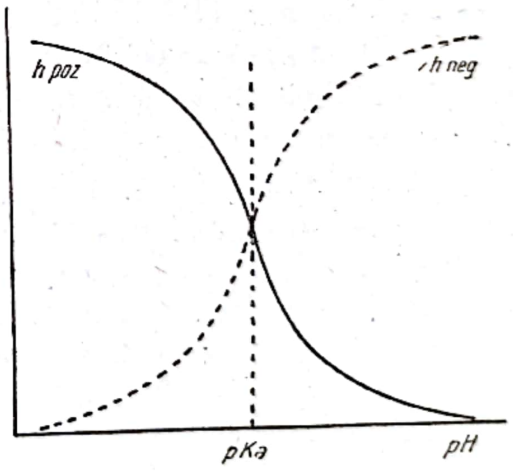


Fig. 7. — Dependența treptei mai pozitivă și mai negativă a unui acid puțin reductibil față de pH.

În cazul cînd înălțimile treptelor sînt limitate de difuziunea moleculelor nedisociate și a anionilor, atunci ele sînt proporționale cu echilibrele de concentrație [HA] și [A⁻] și constanta în ecuația (33) ar trebui să fie identică cu constanta de disociere a acidului, adică înălțimile acestor trepte ar trebui să fie egale la acea valoare de pH, care este egală cu pK_a. Experimental însă s-a găsit că ambele trepte sînt egale la o valoare a pH-ului care este mai mare decît pK_a. Acest pH se notează prin pK'_a și valoarea K'_a se

numeşte constantă de disociere polarografică *aparentă*. Această deplasare a constantei de disociere spre valori mai mari de pH a fost explicată de R. Brdička [23] şi R. Brdička, K. Wiesner [3] prin recombinarea anionului cu protonul.

În soluţie şi în jurul electrodului este valabil echilibrul

$$HA \underset{k_r}{\overset{k_d}{\rightleftharpoons}} H^+ + A^-. \tag{35}$$

Constanta caracteristică de disociere este

$$K_a = \frac{[H^+]\,[A^-]}{[HA]} = \frac{k_d}{k_r}, \tag{36}$$

unde k_d reprezintă constanta vitezei de disociere şi k_r — constanta vitezei de recombinare.

Prin reducerea moleculelor nedisociate, acest echilibru este deranjat în jurul electrodului. El poate fi menţinut prin faptul că reducerea moleculelor nedisociate este compensată prin reacţia $H^+ + A^- \xrightarrow{k_r} HA$, adică prin recombinarea anionilor cu protonii, care are loc cu o anumită viteză.

Se vor lua acum în considerare două valori extreme ale constantei de recombinare k_r.

1. Cînd $k_r \to 0$, ambele trepte corespund echilibrului de concentraţie a lui [HA] şi [A^-] din soluţie (ambii curenţi sînt curenţi puri de difuziune) şi valoarea pH-ului la care ambele trepte sînt egale, corespunde într-adevăr valorii reale a acidului pK_a.

2. Cînd $k_r \to \infty$ echilibrul se restabileşte infinit de repede şi nu poate apărea a doua treaptă, corespunzătoare reducerii formei ionizate; deci reducerea are loc într-o singură treaptă.

Rezultatele polarografice arată însă că recombinarea are loc cu o anumită viteză, limitată şi se observă deci, două trepte. Micşorarea treptei mai pozitive se întîmplă la acizii reductibili, la valori ale pH-ului considerabil mai mari decît este pK_a, astfel încît acidul este prezent în soluţie practic numai sub formă de anion. În acest caz acea parte a curentului, care ar corespunde difuziunii moleculelor nedisociate poate fi neglijată şi întreg curentul poate fi considerat că e determinat de viteza de recombinare a anionilor cu protonii. Pentru curentul limită, corespunzător reducerii din prima treptă, este valabilă relaţia

$$\bar{i}_1 = n F \bar{q}\, \mu k_r\, [H^+][A^-]_0. \tag{37}$$

În această expresie $[H^+]_0 = [H^+]$, deoarece este vorba de o soluţie bine tamponată. Concentraţia anionilor de la suprafaţa electrodului $[A^-]_0$

poate fi determinată cu aproximație din condițiile de difuziune ale lui Ilkovič

$$[A^-]_0 = \frac{(\bar{i}_d)_{A^-} - \bar{i}_1}{\bar{\varkappa}} \tag{38}$$

Prin introducerea acestei valori în ecuația (37) rezultă

$$\bar{i}_1 = \frac{nF\bar{q}\mu k_r [H^+]}{\bar{\varkappa} + nF\bar{q}\mu k_r [H^+]} (\bar{i}_d)_{A^-}, \tag{39}$$

unde $(\bar{i}_d)_{A^-} = \bar{\varkappa}[A^-]$ este curentul de difuziune a anionilor A^-. Așa după cum s-a spus, în domeniul pH-ului studiat, unde se ajunge spre micșorarea primei trepte, acidul este prezent în soluție numai sub forma de anion și deci $[A^-]$ este egal cu concentrația analitică a acidului, C, încît

$$(\bar{i}_d)_{A^-} = \bar{\varkappa}\,[A^-] = \bar{\varkappa}\,C = \bar{i}_d = \bar{i}_1 + \bar{i}_2. \tag{40}$$

În această ecuație $\bar{i}_d$ este curentul de difuziune al acidului care corespunde reducerii moleculelor nedisociate și anionilor și este egal cu suma ambelor trepte $(\bar{i}_1 + \bar{i}_2)$. Dacă se introduce această valoare pentru $(\bar{i}_d)_{A^-}$ se obține pentru $\frac{\bar{i}_1}{\bar{i}_2}$ expresia

$$\frac{\bar{i}_1}{\bar{i}_2} = \frac{nF\bar{q}\mu k_r [H^+]}{\bar{\varkappa}}. \tag{41}$$

Introducînd valoarea pentru suprafața medie a picăturii $\bar{q} = 0{,}51\ (m\,t_1)^{2/3}$ și pentru $\bar{\varkappa} = 0{,}627\ n\ F\ D^{1/2}\ m^{2/3}\ t_1^{1/6}$ rezultă

$$\frac{\bar{i}_1}{\bar{i}_2} = 0{,}81\,\mu\,k_r\,t_1^{1/2}\,D^{-1/2}[H^+], \tag{42}$$

care logaritmată devine

$$\log\frac{\bar{i}_1}{\bar{i}_2} = \log\left(0{,}81\ \mu k_r \sqrt{\frac{t_1}{D}}\right) + \log\ [H^+]. \tag{43}$$

Exprimînd pe $\bar{i}_1$ și $\bar{i}_2$ cu ajutorul înălțimilor corespunzătoare $\bar{i}_{poz.}$ și $\bar{i}_{neg.}$ se obține expresia

$$pH = pK_a' - \log\frac{\bar{i}_{poz.}}{\bar{i}_{neg.}}, \tag{44}$$

unde

$$pK_a' = \log\left(0{,}81\ \mu k_r \sqrt{\frac{t_1}{D}}\right). \tag{45}$$

Ecuația dedusă este identică cu ecuația stabilită experimental (33). Valoarea K_a' este constanta de disociere polarografică aparentă și valoarea pK_a' este egală cu valoarea pH-ului, la care $\bar{i}_{poz.} = \bar{i}_{neg.}$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă însă din raporturile menţionate trebuie să se determine viteza de recombinare şi disociere, atunci este necesar să se introducă valoarea pentru μ, pentru care este valabilă expresia (v. ecuaţia (20))

$$\mu = \sqrt{D\tau},$$

unde τ este timpul mediu de existenţă a moleculei HA şi D este coeficientul ei de difuziune. Pentru timpul mediu de existenţă se poate scrie relaţia

$$\bar{\tau} = \frac{1}{k_d} = \frac{1}{k_r K_a}, \tag{46}$$

care introdusă în relaţia precedentă dă ecuaţia

$$\mu = \sqrt{\frac{D}{k_r K_a}}. \tag{47}$$

Prin introducerea acestei relaţii în ecuaţia (42) se obţine expresia

$$\frac{\bar{i}_1}{\bar{i}_2} = 0{,}81\ [H^+] \sqrt{\frac{k_r t_1}{K_a}}. \tag{48}$$

Dacă $\bar{i}_2 = \bar{i}_d - \bar{i}_1$ reiese expresia următoare pentru constanta vitezei de recombinare

$$k_r = \left(\frac{1}{0{,}81} \frac{\bar{i}_1}{(\bar{i}_d - \bar{i}_1)\ [H^+]}\right)^2 \frac{K_a}{t_1}. \tag{49}$$

Această formulă aproximativă concordă bine cu expresia pentru rezolvarea exactă, stabilită de J. Koutecký [13], la care însă, în locul factorului numeric 0,81 este valoarea 0,87.

Pentru electrodul plan rezolvarea problemei recombinării din ecuaţiile diferenţiale a fost descrisă în anul 1947 de către J. Koutecký şi R. Brdička [10] eliminîndu-se necesitatea imaginării unui strat de reacţie; după cum s-a arătat, corecţia pentru mişcarea electrodului picător faţă de soluţie, a fost introdusă doar în rezultat prin întrebuinţarea factorului $\sqrt{\frac{7}{3}}$ dedus de Ilkovič pentru curenţii de difuziune de la electrodul picător. Concordanţa dependenţei calculelor teoretice a curenţilor limită faţă de pH, cu datele experimentale nu a fost însă aşa de bună ca pentru curenţii calculaţi prin metoda aproximativă. La început nu a fost clară cauza acestei necorespondenţe; s-a crezut că ar fi datorită faptului că J. Koutecký şi R. Brdička [10] în ecuaţiile diferenţiale nu au luat în considerare influenţa creşterii electrodului picător. De aceea, de mare importanţă au fost experienţele lui J. Koryta [25], care a găsit că expresia pentru scurgerea substanţei depolarizantului dedusă în lucrarea

lui J. Koutecký și a lui R. Brdička [10] și aplicarea ei pentru curenții limită de la electrodul curgător, corespunde mulțumitor pentru dependența curenților limită ai acidului fenil-glioxilic față de pH. De aici s-a putut trage concluzia că necorespondența observată în cazul electrodului de mercur picător este datorită faptului că nu s-a ținut seamă exact de influența creșterii electrodului picător.

Problema pentru creșterea electrodului a fost rezolvată în anul 1953 de J. Koutecký [12], [13] prin introducerea factorului de corecție pentru creșterea picăturii, direct în ecuațiile diferențiale. Pentru reacția anterioară, unde substanța A este depolarizantul (în cazul de față HA) și B este forma inactivă electrodic (în cazul de față anionul A^-, nereductibil la potențialul primei trepte) sînt valabile următoarele ecuații diferențiale, cu condițiile inițiale și finale [13]

$$\frac{\partial a}{\partial t} = D\frac{\partial^2 a}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t}\frac{\partial a}{\partial x} + \rho\,(b - \sigma a), \tag{50}$$

$$\frac{\partial b}{\partial t} = D\frac{\partial^2 b}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t}\frac{\partial b}{\partial x} - \rho\,(b - \sigma a), \tag{51}$$

$$t = 0,\ x > 0;\ a = a^*,\ b = b^* \tag{52}$$

$$t > 0,\ x = 0;\ a = 0,\ \frac{\partial b}{\partial x} = 0 \tag{53}$$

$$\rho \gg 1.$$

Aici a, b reprezintă concentrațiile substanțelor A și B, iar prin steluță s-a desemnat concentrația din interiorul soluției; ρ este constanta totală, monomoleculară, de viteză de formare a substanțelor electroactive, raportată la concentrația totală a substanțelor electroinactive și σ este constanta de echilibru a acestei reacții, dată de raportul concentrației substanței electroinactive și a celei electroactive. Pentru cazul considerat

$$\rho = k_r\,[H^+] \text{ și } \sigma = \frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{K_a}{[H^+]}.$$

J. Koutecký [13] a rezolvat această problemă grea folosind metoda parametrilor fără dimensiuni. Raportul dintre curentul instantaneu cinetic, i, și curentul de difuziune, i_d, este dat de funcția

$$\frac{i}{i_d} = F(\chi), \tag{54}$$

iar

$$\chi = \sqrt{\frac{12}{7}\,\frac{\rho t}{\sigma}}. \tag{55}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru curenţii medii este valabil raportul

$$\frac{\bar{i}}{\bar{i}_d} = \bar{F}(\chi_1), \tag{56}$$

unde

$$\chi_1 = \sqrt{\frac{12}{7}\,\frac{\rho t_1}{\sigma}}\,. \tag{57}$$

Valorile acestor funcţii sînt trecute în tabela 1 din cap. XVII [13] şi sînt egale cu cele pentru reacţia electrodică lentă. Pentru completare este necesar să se menţioneze că J. Koutecký şi J. Čížek [26] au stabilit recent corecţia pentru difuziunea sferică la curenţii limită determinaţi de reacţia anterioară foarte rapidă. Pentru raportul curenţilor medii au obţinut expresia

$$\frac{\bar{i}}{\bar{i}_d} = \bar{F}(\chi_1) - \xi_{1,1}\,\bar{H}_c(\chi_1), \tag{56a}$$

unde $\bar{F}(\chi_1)$ este funcţia definită anterior. Valorile funcţiei $\bar{H}_c(\chi_1)$ sînt date în tabela 1 [26] şi $\xi_{1,1}$ este definit prin raportul

$$\xi_{1,1} = \sqrt{\frac{12}{7}\,\frac{D}{a^2}}\; t_1^{1/6},$$

unde a reprezintă raza electrodului sferic în timpul $t = 1$. Din aceste ecuaţii reiese că raportul $\frac{\bar{i}}{\bar{i}_d}$ depinde nu numai de timpul de picurare t_1 ci şi de viteza de scurgere m (raza a este în funcţie de viteza de scurgere m), ceea ce a fost găsit experimental de V. Hanuš [24]. Pentru cazul recombinării, χ_1 este definit prin relaţia

$$\chi_1 = [\mathrm{H}^+]\sqrt{\frac{12}{7}\,\frac{k_r t_1}{K_a}}\,. \tag{58}$$

Tabela 1

Valorile funcţiei H_c (χ) şi $\bar{H}_c$ (χ_1)

χ resp. χ_1	H_c (χ)	$\bar{H}_c$ (χ_1)
0,01	0,0069	0,0042
0,05	0,0327	0,0202
0,10	0,0617	0,0388
0,20	0,1097	0,0706
0,50	0,1977	0,1362
1,00	0,2458	0,1857
1,50	0,2446	0,2001
2,00	0,2314	0,1996
2,50	0,2136	0,1931
3,00	0,1942	0,1835
5,00	0,1412	0,147
10,00	0,0804	0,093
15,00	0,056	0,067
20,00	0,043	0,052
25,00	0,034	0,041
30,00	0,029	0,036
50,00	0,017	0,023

Pentru calcularea constantei vitezei de recombinare este suficientă întrebuinţarea formulei aproximative (ecuaţia (49)) însă cu factorul numeric de 0,87.

Asupra vitezei de recombinare pot acţiona, în afară de protoni (ionii de hidrogen) şi alţi donori de protoni (compuşii soluţiei tampon). Efectul lor este neînsemnat, în comparaţie cu protonii. Contribuţia unor donori de protoni a fost calculată de K. Wiesner, M. Wheatley şi M. Los [27] şi J. H. Green împreună cu A. Walkley [28].

Scanned with OKEN Scanner

Problema vitezei de recombinare a fost rezolvată pentru acizii : maleic, fumaric, oxalic etc., atît prin metoda aproximativă a lui V. Hanuš și R. Brdička [29] cît și prin cea exactă a lui J. Koutecký [30]. Din rezolvarea exactă se obține pentru prima constantă a vitezei de recombinare următoarea formulă aproximativă (cu condiția acelorași coeficienți de difuziune)

$$k_r = \left(\frac{1}{0{,}87} \frac{[H^+] + K_2}{[H^+]^2} \frac{\bar{i}_k}{\bar{i}_d - \bar{i}_k} \right)^2 \frac{K_1}{t_1}, \tag{59}$$

unde K_2 este a doua constantă de disociere a acidului și $\bar{i}_k$ curentul de difuziune a primei trepte. Rezolvarea aproximativă [29] duce la același rezultat, cu excepția factorului numeric, care din rezolvarea aproximativă, are valoarea de 0,81. J. Koutecký [30] a luat în considerare și diferența între coeficienții de difuziune ai formei ionizate și ai formei neionizate și a ajuns la expresia

$$\frac{\bar{i}_k}{\bar{i}_d - \bar{i}_k} = 0{,}87\, \omega \sqrt{t_1}, \tag{60}$$

unde

$$\omega = \sqrt{\frac{k_r}{K_1}} \frac{[H^+]^2}{\left([H^+] + K_2 \frac{D_1}{D_2} \right)^{1/2} (K_2 + [H^+])^{1/2}}, \tag{61}$$

D_1 fiind coeficientul de difuziune al anionului bivalent și D_2 coeficientul de difuziune al anionului monovalent (considerat egal cu coeficientul de difuziune al acidului nedisociat).

R. Brdička [6], [7] a cercetat în mod critic în ce măsură determinările polarografice ale constantelor de viteză sînt reale. În ecuațiile diferențiale el ține seamă de toate fenomenele care pot fi în legătură cu suprafața electrodului. De exemplu, la viteze mari de recombinare se poate întîmpla ca grosimea stratului de reacție a depolarizantului să atingă dimensiuni moleculare și astfel fenomenele la electrod să nu poată fi considerate conexate, iar valorile constantelor de viteză obținute să fie îndoielnice. După Brdička, metoda polarografică poate da rezultat exact numai în cazul unor astfel de viteze de recombinare, în care se respectă condiția : $k_r K_a = k_d \leqslant 10^8\ s^{-1}$. În acest caz, grosimea stratului de reacție $\mu = \sqrt{\frac{D}{k_r K_a}}$ (D fiind de ordinul 10^{-6} cm²/s) este mai mare decît dimensiunile moleculare. Dacă această condiție nu este îndeplinită, nu se poate garanta calcularea exactă a constantei de viteză a recombinării. Întreg fenomenul de recombinare, în acest caz, are loc direct la suprafața electrodului, unde este influențat de polul electric puternic.

Scanned with OKEN Scanner

Viteza de disociere şi de recombinare pot fi calculate şi în cazul cînd acidul slab respectiv nu este reductibil, dar prezintă curenţii limită ai hidrogenului daţi de viteza de disociere a acidului. Un singur caz de acest gen a fost găsit de J. K û t a [31] la acidul boric; pentru calcul el s-a folosit de relaţiile deduse de V. H a n u š [9].

Schema reacţiei este următoarea

$$HA \underset{k_r}{\overset{k_d}{\rightleftharpoons}} H^+ + A^- \xrightarrow{e} H.$$

Depolarizanţii sînt aici protonii. În cazul acestei reacţii bimoleculare se va arăta modul cum V. H a n u š [9] s-a folosit de metoda aproximativă. În timp ce la metoda de pînă acum, în calcularea curentului cinetic, echivalentul electrochimic s-a calculat din cantitatea transformată în spaţiul de reacţie $\mu\bar{q}$, V. H a n u š [9] îl calculează din prima lege a lui Fick. Pentru curentul mediu, în cazul de faţă se poate scrie relaţia

$$\bar{i} = F\bar{q}D_{H^+}\frac{[H^+]_r - [H^+]_0}{\mu}, \tag{62}$$

unde indicele r caracterizează concentraţia din partea exterioară a stratului de reacţie, iar $[H^+]_0$ reprezintă concentraţia de la suprafaţa electrodului.

Pentru curentul limită mediu este valabilă relaţia

$$\bar{i}_k = F\,\bar{q}\,D_{H^+}\frac{[H^+]_r}{\mu}. \tag{63}$$

Grosimea stratului de reacţie este definită prin relaţia

$$\mu = \sqrt{D_{H^+}\,\tau} = \sqrt{\frac{D_{H^+}}{k_r[A^-]_r}}. \tag{64}$$

Curentul este dat în acelaşi timp de difuziunea moleculelor nedisociate ale acidului spre suprafaţa electrodului

$$\bar{i}_k = \bar{\varkappa}([HA] - [HA]_r) = \bar{i}_d - \bar{\varkappa}[HA]_r. \tag{65}$$

Concentraţia anionului poate fi exprimată din alte condiţii de difuziune

$$\bar{i}_k = \bar{\varkappa}'[A^-]_r. \tag{66}$$

Concentraţia anionului în soluţia unui acid foarte slab, ca acidul boric este considerată egală cu zero.

Scanned with OKEN Scanner

Concentrația protonilor pe o distanță de la electrod egală sau mai mare decît μ, depinde de constanta de disociere a acidului

$$K = \frac{[H^+]_r [A^-]_r}{[HA]_r} = \frac{k_d}{k_r}. \tag{67}$$

Prin introducerea valorilor și ordonare se obține expresia

$$\frac{\bar{i}}{\bar{i}_d} = 0{,}815^{2/3} \beta^{1/3} \left(1 - \frac{\bar{i}}{\bar{i}_d}\right)^{2/3}, \tag{68}$$

unde β este un parametru fără dimensiuni

$$\beta = \frac{D_{H^+}}{D_{HA}} \sqrt{\frac{D_{A^-}}{D_{HA}}} \frac{k_d K l_1}{C}, \tag{69}$$

iar C este concentrația analitică a acidului.

J. K û t a a arătat [31] că dependența curentului limită al protonilor crește neliniar cu concentrația acidului boric, în concordanță cu ecuația (68) și a calculat constantele respective de disociere și de recombinare.

În tabela 2 sînt menționate constantele vitezei de disociere și de recombinare ale acizilor, calculate din curenții limită polarografici prin metoda exactă. Valorile au fost preluate din referatul lui R. B r d i č k a [7], [8] și completate și cu alte date.

Analog curenților cinetici de la recombinarea acizilor reductibili sînt observați curenții la reducerea ireversibilă a complecșilor, care sînt în echilibru mobil cu cationii liberi, ce se reduc în treapta cinetică mai pozitivă. Acești curenți cinetici au fost constatați de către J. K o r y t a la reducerea unor cationi bivalenți (de exemplu Cd^{2+}, Pb^{2+}) în mediu de acid nitrilo-triacetic (H_3X) și acid etilen-diamino-tetraacetic (H_4Y), cu care formează complecși. Curentul corespunzător reducerii ionilor liberi Me^{2+} este mărit prin valoarea dată de viteza de disociere a ionului complex la cation liber.

Astfel, de exemplu, pentru complexul cu acidul nitrilo-triacetic este valabil echilibrul

$$MeX^- + H^+ \underset{k_r}{\overset{k_d}{\rightleftharpoons}} Me^{2+} + HX^{2-}.$$

Partea curentului cinetic din curentul limită total poate fi determinată dacă se cunoaște constanta de complexitate. Această problemă a fost rezolvată de J. K o r y t a [44], [45], care a dedus relațiile pentru determinarea constantei de complexitate pentru cazul curentului cinetic

Scanned with OKEN Scanner

(vezi mai departe); pentru calcularea constantei de viteză a disocierii s-a folosit de rezolvarea exactă a lui Koutecký. În ambele cazuri a dat soluționarea exactă luînd în considerare procedeul de formare al

Tabela 2

Constantele vitezelor de recombinare și de disociere ale acizilor determinate polarografic

Acidul	k_r mol^{-1} l s^{-1}	k_d s^{-1}	pK	citația
piruvic	$4{,}6.10^{9}$	$1{,}8\cdot10^{7}$	2,40	[23], [32]
trimetil-piruvic	$5{,}7.10^{6}$	$2{,}9.10^{4}$	2,30	[32]
fenil-piruvic	$2{,}6.10^{10}$	$5{,}4.10^{7}$	2,68	[32]
difenil-piruvic	$6{,}6.10^{10}$	$1{,}1.10^{8}$	2,78	[32]
3,4-dimetoxi-piruvic	$5{,}8.10^{11}$	$4{,}6.10^{8}$	3,10	[32]
fenil-glioxilic	$1{,}2.10^{12}$	$7{,}2.10^{10}$	1,20	[23]
4-metil-fenil-glioxilic	$2{,}8.10^{11}$	$8{,}4.10^{9}$	1,52	[33]
3,4-dimetil-fenil-glioxilic	$8{,}4.10^{11}$	$3{,}7.10^{10}$	1,36	[33]
2,5-dimetil-fenil-glioxilic	$2{,}7.10^{12}$	$9{,}7.10^{10}$	1,45	[33]
4-metoxi-fenil-glioxilic	$1{,}2.10^{11}$	$2{,}8.10^{9}$	1,65	[33]
3,4-dimetoxi-fenil-glioxilic	$4{,}1.10^{12}$	$6{,}7.10^{10}$	1,79	[33]
2-metoxi-5-metil-glioxilic	$4{,}4.10^{11}$	$1{,}0.10^{10}$	1,62	[33]
3-metil-4-metoxi-glioxilic	$4{,}8.10^{11}$	$8{,}0.10^{9}$	1,78	[33]
cis-β-acetil-acrilic	$3{,}9.10^{9}$	$1{,}1.10^{5}$	4,56	[34]
trans-β-acetil-acrilic	$2{,}9.10^{11}$	$7{,}9.10^{7}$	3,57	[34]
nicotinic	$1{,}4.10^{6}$	$2{,}5.10^{3}$	4,75	[35]
izonicotinic	$1{,}3.10^{12}$	$1{,}7.10^{7}$	4,90	[36]
picolinic	$3{,}0.10^{11}$	$1{,}1.10^{6}$	5,45	[36]
maleic	$2{,}0.10^{10}$	$2{,}8.10^{8}$	1,85	[29]
	$3{,}0.10^{12}$	$3{,}10.10^{5}$	6,00	[29]
citraconic	$1{,}2\ 10^{9}$	$6{,}1.10^{6}$	2,29	[29]
fumaric	$1{,}7.10^{9}$	$1{,}6.10^{6}$	3,02	[29]
oxalic	$5{,}5.10^{7}$	$2{,}1.10^{6}$	1,42	[37]
chinoleinic	$1{,}2.10^{11}$	$4{,}6.10^{8}$	2,41	[38]
	$5{,}3.10^{10}$	$4{,}5.10^{5}$	5,05	[38]
cinhomeric	$1{,}7.10^{11}$	$4{,}3.10^{8}$	2,60	[38]
	$3{,}5.10^{11}$	$3{,}0.10^{6}$	5,07	[38]
ftalic	$1{,}4.10^{7}$	$1{,}7.10^{4}$	2,90	[39]
	$2{,}2.10^{8}$	$1{,}1.10^{3}$	5,30	[39]
monobenzil-ftalic	$2{,}7.10^{7}$	$7{,}6.10^{3}$	3,55	[39]
imidazol-acrilic	$8{,}6.10^{12}$	$2{,}7.10^{9}$	3,50	[40]
	$9{,}2.10^{10}$	$1{,}2.10^{5}$	5,9	[40]
hidroxil-aminic	$1{,}9.10^{13}$	$1{,}7.10^{7}$	6,05	[41]
nitrozo-hidroxil-aminic	$8{,}3.10^{9}$	$4{,}4.10^{5}$	4,28	[42]
p-azo-benzen-monocarboxilic	$5{,}5.10^{13}$	$1{,}1.10^{9}$	4,7	[43]
cromic	$7{,}4.10^{12}$	$2{,}3.10^{6}$	6,5	[28]
boric	$2{,}0.10^{12}$	$1{,}3.10^{3}$	9,20	[31]
iodic	$2{,}5.10^{11}$	$4{,}1.10^{10}$	0,78	[43a]
azotos	$7{,}7.10^{9}$	$3{,}8.10^{6}$	3,4	[43b]

complexului. Pentru constanta de viteză a disocierii complexului cadmiului cu acidul nitrilo-triacetic CdX^{-} în mediul soluției tampon de acetat, a găsit valoarea

$$k_d = 3{,}0.10^{5}\,[H^{+}] + 1{,}6.$$

Scanned with OKEN Scanner

19.3. CURENȚII LIMITĂ AI MONOZAHARIDELOR

Un alt exemplu tipic al curenților cinetici determinați de viteza reacției anterioare sînt treptele de reducere ale aldozelor și ale hexozelor, care, mai ales la aldoze, sînt mult mai mici (în unele cazuri aproape de 200 ori) decît ar corespunde curentului de difuziune. De asemenea, coeficientul de temperatură este de 10—15 ori mai mare decît al curenților

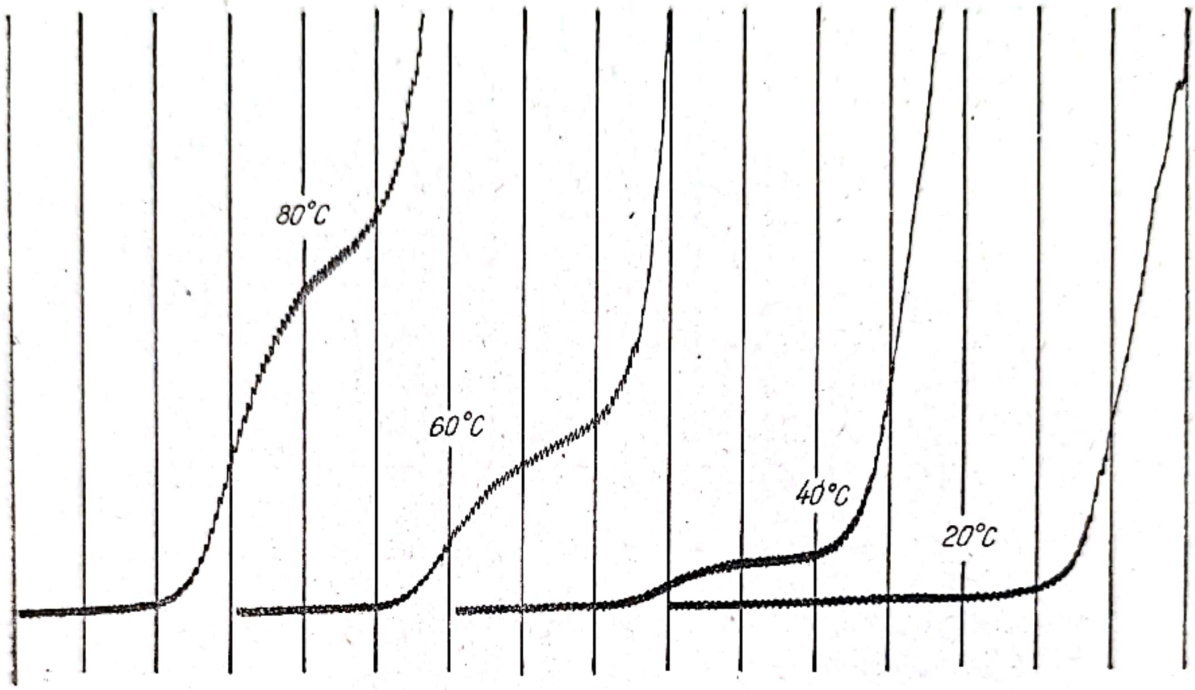


Fig. 8.— Dependența treptei glucozei față de temperatură.

de difuziune, după cum a arătat pentru prima dată I. Smolér [46] (figura 8). Înălțimea treptei nu depinde de înălțimea rezervorului (figura 9), este însă influențată de valoarea pH-ului soluției.

S. Cantor și Q. P. Peniston [47] au presupus, că forma aldehidică este redusă cînd înălțimea treptei este proporțională cu echilibrul său de concentrație din soluție.

K. Wiesner [48] însă a arătat, că tocmai influența temperaturii și a pH-ului argumentează împotriva presupunerii lui Cantor și Peniston și că este vorba de viteza formării depolarizantului prin reacția chimică. El consideră că depolarizant este numai forma carbonilică prezentă în soluție în cantitate neînsemnată, care este în echilibru dinamic cu forma de semiacetal ciclic (lactol) nereductibilă. Wiesner a determinat valorile produsului μk pentru cîteva aldoze și a arătat, că

valorile cresc în aceeaşi ordine ca viteza de mutarotaţie, ceea ce au confirmat şi alţi autori [49], [50].

K. Wiesner şi colaboratorii [51], [52] au reuşit să determine constantele de viteză a formării formei carbonilice din α- şi β-glucoză. Aceşti autori au observat că curentul cinetic al α-glucozei dizolvate

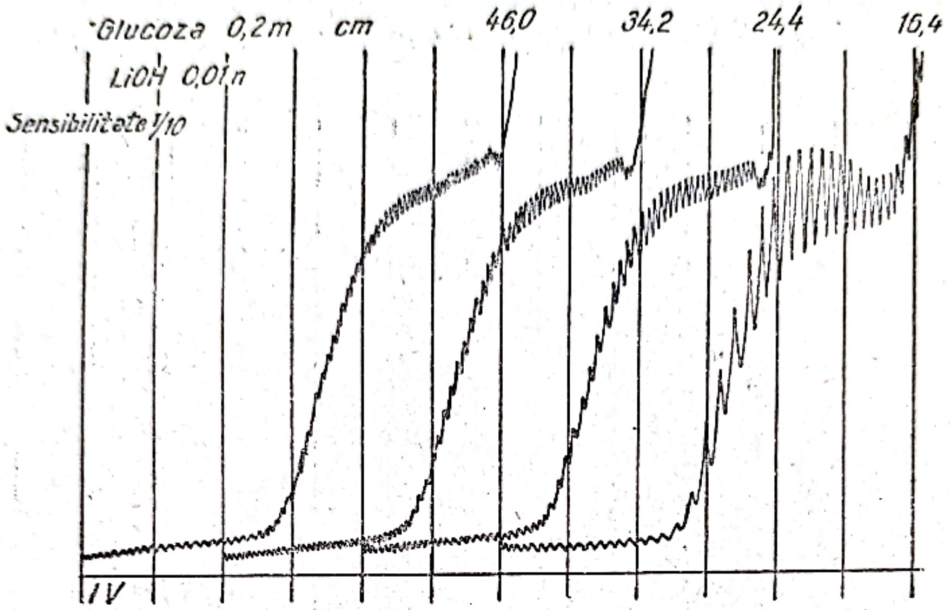


Fig. 9. — Dependenţa treptei glucozei faţă de înălţimea rezervorului.

proaspăt scade cu timpul, pentru ca după un anumit interval scurt (cîteva minute) să ia valori constante. Ei consideră următorul mecanism

$$\alpha\text{-glucoza} \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \gamma \underset{k_2}{\overset{k_2'}{\rightleftharpoons}} \beta\text{-glucoza},$$

în care γ reprezintă forma carbonilică, liberă, a glucozei. Curentul cinetic rezultant este dat de suma izomerilor

$$\bar{i}_k = \bar{i}_{k\alpha} + \bar{i}_{k\beta}, \tag{70}$$

în timp ce

$$\bar{i}_{k\alpha} = 2\,F\,\bar{q}\,D\,\mu\,k_1 C_\alpha, \tag{71}$$

$$\bar{i}_{k\beta} = 2\,F\,\bar{q}\,D\,\mu\,k_2\,C_\beta. \tag{72}$$

Valorile C_α şi C_β reprezintă concentraţiile de echilibru ale α- şi β-glucozei, iar D este coeficientul de difuziune al glucozei. Grosimea stratului de reacţie μ este exprimată de relaţia

$$\mu = \sqrt{\frac{D}{k_1' + k_2'}}, \tag{73}$$

unde expresia $\frac{1}{k_1' + k_2'}$ reprezintă timpul mediu de existență al moleculei γ. Prin introducerea acestor expresii în expresia (70) se obține relația pentru curentul cinetic mediu

$$\bar{i}_k = 2F\,\bar{q}\sqrt{\frac{D}{k_1' + k_2'}}\,(k_1 C_\alpha + k_2 C_\beta). \tag{74}$$

Viteza de mutarotație este exprimată prin relația

$$C_\beta = X = X_\infty\,(1 - e^{-kt}), \tag{75}$$

unde k este constanta convențională de viteză a mutarotației și indicele ∞ reprezintă stadiul de echilibru. Dacă a este concentrația totală a glucozei, atunci, ținînd seamă că C_γ este foarte mic, $C_\alpha = a - X$, după înlocuire se obține pentru curentul de difuziune în timpul t expresia

$$\bar{i}_k(t) = 2F\,\bar{q}\sqrt{\frac{D}{k_1' + k_2'}}\,(k_1 a - (k_1 - k_2)X_\infty + (k_1 - k_2)X_\infty\, e^{-kt}). \tag{76}$$

Autorii au urmărit variația $\bar{i}_k\,(t)$ cu timpul și au reprezentat dependența $\ln[\bar{i}_k\,(t) - \bar{i}_k\,(t')]$ față de $t' - t = \Delta > 0$, care este liniară. Din înclinarea dreptei au determinat apoi valoarea $-k$, pentru care este valabilă expresia

$$k = \frac{k_1 k_2' + k_1' k_2}{k_1' + k_2'}\,. \tag{77}$$

Mărimea segmentului pe axa de coordonate este dată de expresia

$$\ln 2F\,\bar{q}\,D^{1/2}\,\frac{k_1 - k_2}{(k_1' - k_2')^{1/2}}\,X_\infty\,(1 - e^{-k\Delta}). \tag{78}$$

O altă expresie pentru determinarea constantelor de viteză reiese din mărimea curentului pentru $t = \infty$

$$\bar{i}_k = 2F\,\bar{q}\sqrt{\frac{D}{k_1' + k_2'}}\,(k_1 a - (k_1 - k_2)\,X_\infty). \tag{79}$$

Pentru constanta de echilibru totală, a cărei valoare este cunoscută, se poate scrie relația

$$\frac{X_\infty}{a - X_\infty} = \frac{k_1\,k_2'}{k_1'\,k_2} = 1{,}740. \tag{80}$$

Din aceste patru ultime relații au putut calcula toate constantele de viteză. Pentru soluție tampon 0,07 m, pH = 6,92 și forța ionică $\mu = 0{,}27$, au obținut următoarele valori: $k = 3{,}1\ 10^{-3}\ s^{-1}$; $k_1 = 5{,}5\ 10^{-3}\ s^{-1}$; $k_2 = 1{,}8\ 10^{-3}\ s^{-1}$; $k_1' = 64\ s^{-1}$; $k_2' = 37\ s^{-1}$. Pentru cantitatea formei carbonilice, libere a glucozei au obținut $\gamma = 0{,}003\%$ din cantitatea totală a glucozei.

Scanned with OKEN Scanner

Schema de reacţie a fost rezolvată cu exactitate de J. Paldus şi J. Kouteckýˊ [53]. Ei au obţinut o expresie, în care, pentru cazul glucozei, unde forma de semiacetalciclic predomină faţă de forma carbonilică, se poate lua în considerare numai primul membru de ordin infinit. Această expresie corespunde după ordonare cu formula dedusă prin metoda aproximativă.

19.4. CURENŢII DAŢI PRIN DESFACEREA DIMERULUI INACTIV LA MONOMER ELECTROACTIV

Curenţii limită ai ditionitului, observaţi de către V. Čermák [54], [55], [56], au putut fi explicaţi prin descompunerea dimerului $S_2O_4^{2-}$ la monomer electroactiv SO_2^-.

$$S_2O_4^{2-} \underset{K_k}{\overset{k}{\rightleftarrows}} 2\,SO_2^-\,; \quad K = \frac{[S_2O_4^{2-}]}{[SO_2^-]^2}.$$

Această schemă de reacţie a fost soluţionată de către V. Hanuš

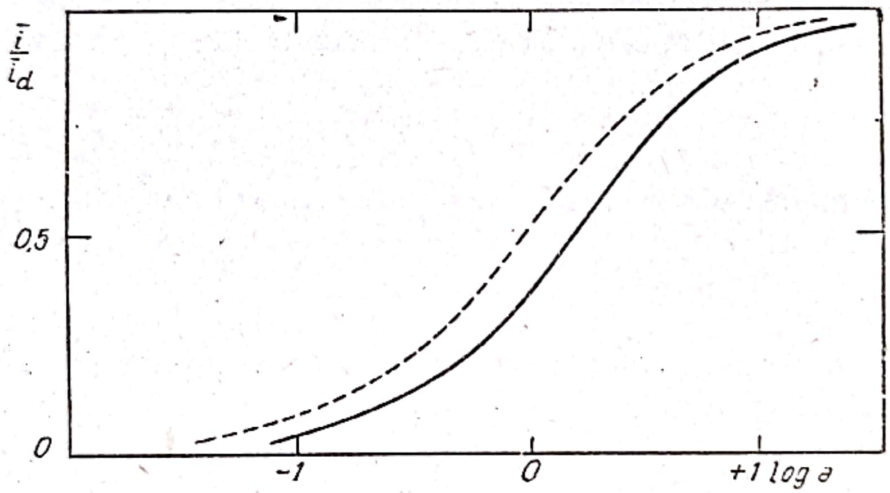


Fig. 10. — Descompunerea dimerului inactiv, prin fenomenul electrodic anterior, la monomer electroactiv. Dependenţa $\frac{\bar{i}}{\bar{i}_a} = f(\log\alpha)$ unde α este parametrul fără dimensiuni $\sqrt{\frac{kt_1}{\sqrt{kC}}}$; linia neîntreruptă este rezolvarea exactă, cea punctată este rezolvarea aproximativă.

[9] mai exact de către J. Kouteckýˊ şi V. Hanuš [57], cu ajutorul metodei aproximative. După rezolvarea aproximativă se obţine formula

$$\frac{\bar{i}}{\bar{i}_a} \geqslant 0{,}81\,\alpha\left(1 - \frac{\bar{i}}{\bar{i}_d}\right)^{3/4}, \qquad (81)$$

în care

$$\alpha = \sqrt{\frac{kt_1}{\sqrt{kC}}}. \tag{82}$$

Diferența dintre rezolvarea aproximativă și cea exactă poate fi observată din figura 10, în care este reprezentată dependența $\frac{\bar{i}}{\bar{i}_d} = f(\log \alpha)$; curba punctată reprezintă rezolvarea aproximativă, iar cea plină reprezintă valoarea exactă.

19.5. DETERMINAREA CONSTANTELOR DE COMPLEXITATE DIN POTENȚIALELE JUMĂTĂȚILOR DE TREPTE ALE CURENȚILOR CINETICI

J. Koryta [58] a dedus ecuația pentru calcularea constantei de formare a complexului (constanta de complexitate) din potențialul jumătății de treaptă a treptei cinetice reversibile, limitată prin viteza de disociere a complexului.

Ca exemplu, se va considera că un asemenea ion, M^{z+}, formează cu reactivul ce formează complecși, complecșii : MX, MX_2. . . . . MX_n, a căror concentrație este determinată de constantele consecutive de complexitate

$$k_j = \frac{[MX_j]}{[MX_{j-1}]\,[X]}. \tag{83}$$

Echilibrele între complecși în parte se stabilesc în mod instantaneu, numai echilibrul dintre complecșii MX_{k-1} și MX_k se stabilește cu o viteză atît de limitată, încît pentru o anumită concentrație a reactivului generator de complex, curentul este condus de viteza de disociere a complexului MX_k la complexul MX_{k-1}. Dacă se notează prin k^- constanta vitezei de disociere a complexului și prin k^+ constanta vitezei de formare a acestui complex din MX_{k-1}, atunci

$$MX_k \underset{k^+}{\overset{k^-}{\rightleftarrows}} MX_{k-1} + X.$$

La electrod se depune reversibil metalul, sub formă de amalgam al ionilor liberi de metal, eventual din alți complecși. Toți complecșii care se găsesc în echilibru mobil cu ei se consideră ca substanțe electroactive. Reactivul ce formează complecși se găsește în exces.

Se consideră acum că suma concentrațiilor substanțelor electroactive (a dică suma concentrațiilor ionilor de metal liberi și a complecșilor de

la MX la MX_{k-1}) este mult mai mică decît suma concentraţiilor celorlalţi complecşi electroinactivi (adică de la MX_k pînă la MX_n)

$$\sum_{j=0}^{k-1} k_0 \ldots\ldots k_j\,[M^{z+}][X]^j \ll \sum_{j=k}^{n} k_0 \ldots\ldots k_j\,[M^{z+}][X]^j \cong a, \qquad (84)$$

unde a este concentraţia totală a ionului metal din soluţia definită în general prin relaţia

$$a = [M^{z+}] + [MX] + \ldots\ldots [MX_k] \ldots\ldots [MX_n] =$$

$$= \sum_{j=0}^{n} k_0 \ldots\ldots k_j\,[X]^j\,[M^{z+}], \qquad (85)$$

cînd $k_0 = 1$. Pentru concentraţia lui $[M^{z+}]$ avînd în vedere condiţia (84) este valabilă relaţia

$$[M^{z+}] = \frac{a}{\sum_{j=k}^{n} k_0 \ldots\ldots k_j [X]^j}.$$

Pentru concentraţia totală a substanţelor electroactive relaţia este

$$\sum_{j=0}^{k-1} k_0 \ldots k_j [X]^j [M^{z+}] = \frac{a \sum_{j=0}^{k-1} k_0 \ldots\ldots k_j\,[X]^j}{\sum_{j=k}^{n} k_0 \ldots\ldots k_j\,[X]^j}. \qquad (86)$$

Pentru curentul mediu după H a n u š [9] se poate scrie relaţia

$$\bar{i} = z\,\bar{q}\,D\,\frac{\sum_{j=0}^{k-1} k_0 \ldots\ldots k_j\,[X]^j\,([M^{z+}]_r - [M^{z+}]_0)}{\mu}, \qquad (87)$$

unde indicele r se referă la partea exterioară a stratului de reacţie şi indicele 0 la suprafaţa electrodului; D este acelaşi pentru ionul metalic ca şi pentru toţi complecşii.

Valoarea μ depinde de constanta brută de inactivare a reacţiei

$$\mu = \sqrt{\frac{D \sum_{j=0}^{k-1} k_0 \ldots k_j [X]^j}{k^+ [X] k_0 \ldots k_{k-1} [X]^{k-1}}} = \sqrt{\frac{D}{k^+ [X]}}\,\frac{1}{A}, \qquad (88)$$

unde

$$A = \sqrt{\frac{k_0 \ldots\ldots k_{k-1} [X]^{k-1}}{\sum_{j=0}^{k-1} k_0 \ldots\ldots k_j [X]^j}}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Ținînd seamă de valoarea pentru μ cum și de relația (86) se poate scrie expresia pentru curentul mediu

$$\bar{i} = zF\bar{q}\,D^{1/2}(k^+[\mathrm{X}])^{1/2}A\sum_{j=0}^{k-1}k_0\ldots k_j[\mathrm{X}]^j\left\{\frac{a_r}{\sum_{j=k}^{n}k_0\ldots k_j[\mathrm{X}]^j}-[\mathrm{M}^{z+}]_0\right\}. \quad (89)$$

Potențialul electrodului este determinat de ecuația lui Nernst

$$\frac{[\mathrm{M}^{z+}]_0}{[\mathrm{M}]_0} = e^{\frac{(E-E_0)zF}{RT}} = P. \quad (90)$$

Concentrația $[\mathrm{M}]_0$ este determinată de condiția de difuziune a lui Ilkovič

$$\bar{i} = 0{,}627\,zFm^{2/3}t_1^{1/6}D'^{1/2}[\mathrm{M}]_0, \quad (91)$$

unde D' reprezintă coeficientul de difuziune al metalului în mercur. Ecuația lui Ilkovič se poate exprima și în funcție de mărimea a_r

$$\bar{i} = 0{,}627\,zFD^{1/2}m^{2/3}t_1^{1/6}(a-a_r) = \bar{i}_d - 0{,}627\,zFD^{1/2}m^{2/3}t_1^{1/6}a_r. \quad (92)$$

După introducerea valorii pentru $[\mathrm{M}]_0$ din ecuația (91) în ecuația (90), și a valorilor pentru $[\mathrm{M}^{z+}]_0$ și pentru a_r din ecuațiile (90) și (92) în ecuația (89) se obține relația pentru curentul mediu, în forma

$$\bar{i} = 0{,}81\,t_1^{1/2}(k^+)^{1/2}[\mathrm{X}]^{1/2}A\sum_{j=0}^{k-1}k_0\ldots k_j[\mathrm{X}]^j\left\{\frac{\bar{i}_d-\bar{i}}{\sum_{j=k}^{n}k_0\ldots k_j[\mathrm{X}]^j}-P\bar{i}\left(\frac{D}{D'}\right)^{1/2}\right\}. \quad (93)$$

Condiția pentru curentul limită ($E \to -\infty$) este $P = 0$, astfel încît

$$\frac{\bar{i}_l}{\bar{i}_d-\bar{i}_l} = \frac{0{,}81\,t_1^{1/2}[k^+]^{1/2}[\mathrm{X}]^{1/2}A\sum_{j=0}^{k-1}k_0\ldots k_j[\mathrm{X}]^j}{\sum_{j=k}^{n}k_0\ldots k_j[\mathrm{X}]^j}. \quad (94)$$

După introducerea acestei ecuații în raportul antecedent se obține relația

$$\bar{i} = \frac{\bar{i}_l}{\bar{i}_d-\bar{i}_l}\left\{\bar{i}_d-\bar{i}-P\bar{i}\left(\frac{D}{D'}\right)^{1/2}\sum_{j=k}^{n}k_0\ldots k_j[\mathrm{X}]^j\right\}, \quad (95)$$

iar din aceasta

$$P = \frac{\bar{i}_l-\bar{i}}{\bar{i}}\left(\frac{D'}{D}\right)^{1/2}\frac{1}{\sum_{j=k}^{n}k_0\ldots k_j[\mathrm{X}]^j}\frac{\bar{i}_d}{\bar{i}_l}, \quad (96)$$

aceasta înseamnă că

$$E = E_0 + \frac{RT}{2zF}\ln\frac{D'}{D} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{\bar{i}_l-\bar{i}}{\bar{i}} - \frac{RT}{zF}\ln\sum_{j=k}^{n}k_0\ldots k_j[\mathrm{X}]^j + \frac{RT}{zF}\ln\frac{\bar{i}_d}{\bar{i}_l}. \quad (97)$$

Scanned with OKEN Scanner

Treapta cinetică are aceeaşi formă ca treapta de difuziune reversibilă, pentru care este valabilă relaţia

$$\frac{\partial}{\partial E}\left(\log \frac{\bar{i}_l - \bar{i}}{\bar{i}}\right) = \frac{1}{2{,}303\,\frac{RT}{zF}} \cdot \qquad (98)$$

Dacă se introduce condiţia potenţialului jumătăţii de treaptă $\bar{i} = \frac{1}{2}\,\bar{i}_l$ şi dacă se notează $E_0 + \frac{RT}{2zF}\ln\frac{D'}{D} = E_{1/2\,\text{liber}}$, care este potenţialul jumă-

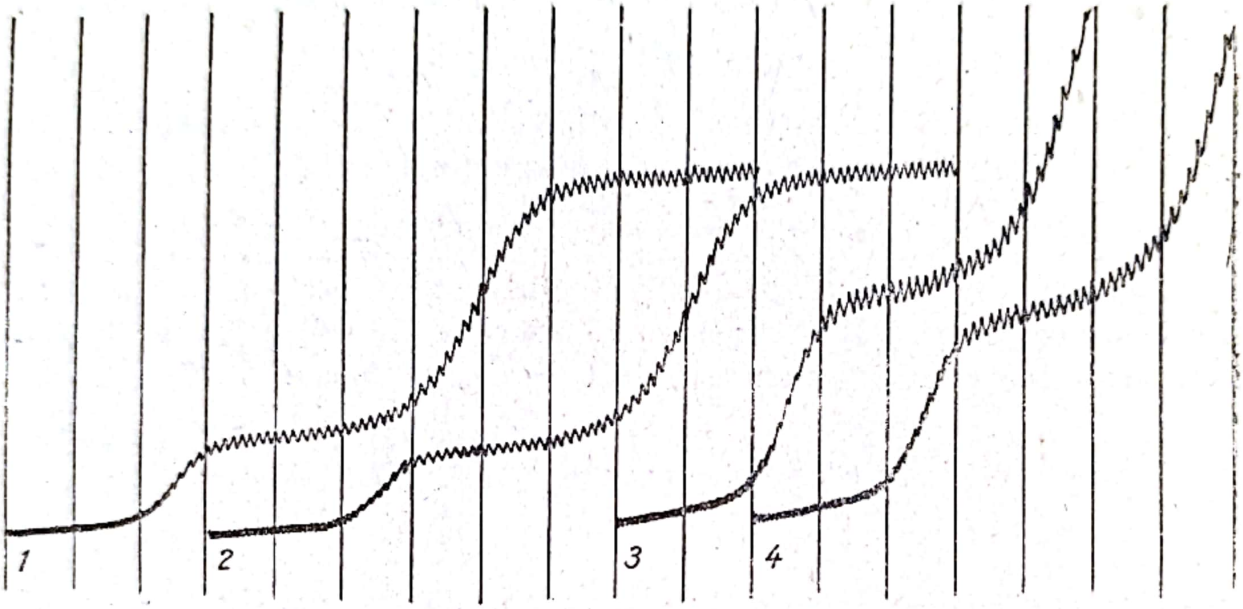


Fig. 11. — Complexul ionului de cadmiu cu acidul nitril-triacetic. Concentraţia Cd^{2+} $1{,}05.10^{-4}$m, acidul nitril-triacetic de concentraţie $8{,}74.10^{-4}$m, concentraţia acetatului 0,1 m. Curbele *1* — şi *3* — concentraţia acidului acetic 0,01 m; curbele *2* — şi *4* — concentraţia acidului acetic 0,007 m. Începutul curbelor de la — 0,496 V (*ENC*). 55 mV/absc., t_1 = 4,15 s; sensibilitate 1/7 (curbele *1* şi *2*) şi 1/3 (curbele *3* şi *4*).

tăţii de treaptă a treptei de difuziune a ionului de metal liber, se obţine relaţia, în formă finală

$$\Delta E_{1/2} = (E_{1/2})_{\text{complex}} - E_{1/2\,\text{liber}} = -\frac{RT}{zF}\ln\sum_{j=k}^{n} k_0 \ldots k_j[\mathrm{X}]^j + \frac{RT}{zF}\ln\frac{\bar{i}_d}{\bar{i}_l} \cdot \qquad (99)$$

Ultimul membru al ecuaţiei (99) completează astfel ecuaţia pentru deplasarea treptei de difuziune a complexului faţă de treapta ionului de metal liber la formarea treptată a complexului pentru cazul treptei cinetice.

La aceeaşi ecuaţie a ajuns şi J. K o r y t a [58] pornind de la ecuaţiile diferenţiale corespunzătoare. El s-a folosit de formula dedusă pentru determinarea constantei de complexitate a ionului cadmiu cu acidul nitril-triacetic în soluţie tampon de acetat (log $K_{\mathrm{Cd\,X}} = 10{,}14$ la $\mu = 0{,}1$) (figura 11).

Scanned with OKEN Scanner

În mediu de soluție tampon amoniacală a găsit prezența complecșilor $Cd\,X_2^{4-}$ și $Cd(NH_3)_j\,X^-$ ($j = 1$ pînă la 3) și a determinat constantele de complexitate corespunzătoare.

REACȚIILE CUPRINSE ÎN FENOMENUL ELECTRODIC, REACȚIILE ELECTRODICE CATALITICE

La unele reacții chimice, produsul electrochimic al depolarizantului este regenerat prin reacția chimică, la depolarizantul de origine, ceea ce duce la mărirea curentului inițial al depolarizantului. Acest tip de curent se numește *curent catalitic*. După studiul amănunțit al lui J. Koryta [59], aceste fenomene catalitice sînt în cinetica electrodică analoage cataliziei din cinetica chimică obișnuită. După cum în cataliza chimică, prezența catalizatorului ușurează reacția care altfel, decurge în mod lent sau chiar de loc, tot astfel reacția electrodică catalizată are loc la un potențial, la care, fără această acțiune catalitică, nu ar avea loc.

În cele ce urmează se va cerceta acest fenomen la reducerea catalitică cea mai obișnuită. Catalizatorul este forma oxidată a unui sistem redox. În reacția electrodică, catalizatorul se reduce la electrod ; sub forma redusă în timpul difuziunii de la electrod, este oxidat din nou de substanța care se reduce catalitic, la forma oxidată, aceasta reducîndu-se iar electrochimic. Substanța care este redusă catalitic la potențialul obținut în polarografie nu se reduce de loc sau se reduce la un potențial mai negativ decît este potențialul de reducere al catalizatorului. În acest mod catalizatorul este regenerat.

La o concentrație mare a substanței care este redusă catalitic cu o viteză considerabilă, mărimea curentului este reglată numai de viteza de reacție. Curentul catalitic poate mări considerabil curentul de difuziune al catalizatorului. Dacă substanța care se reduce catalitic nu este în exces, atunci curentul catalitic este limitat de difuziunea ei spre electrod.

Primul exemplu de reacție electrodică datorită catalizatorului, observată de K. Wiesner [1] în anul 1943, la oxidarea anodică a leucoformei albastrului de metil în prezența paladiului coloidal saturat cu hidrogen, a fost descrisă în introducere ca primul caz de curent cinetic.

Metoda aproximativă a fost întrebuințată pentru prima dată la reducerea electrodică prin cataliză a peroxidului de hidrogen în prezența heminei [2].

Oxigenul se reduce în două trepte, dintre care prima aparține reducerii oxigenului la peroxid de hidrogen și a doua, prelungită, aparține reducerii peroxidului de hidrogen la apă. Dacă în soluție este prezentă o cantitate

de ferihemină (10^{-6}—10^{-7} N), în concentraţie de o mie de ori pînă la zece mii de ori mai mică decît a oxigenului, atunci la treapta de reducere a peroxidului de hidrogen apare o nouă treaptă, mai pozitivă, care creşte în detrimentul treptei peroxidului; valoarea ei maximă este cel mult egală cu mărimea treptei iniţiale a peroxidului de hidrogen (figura 12).

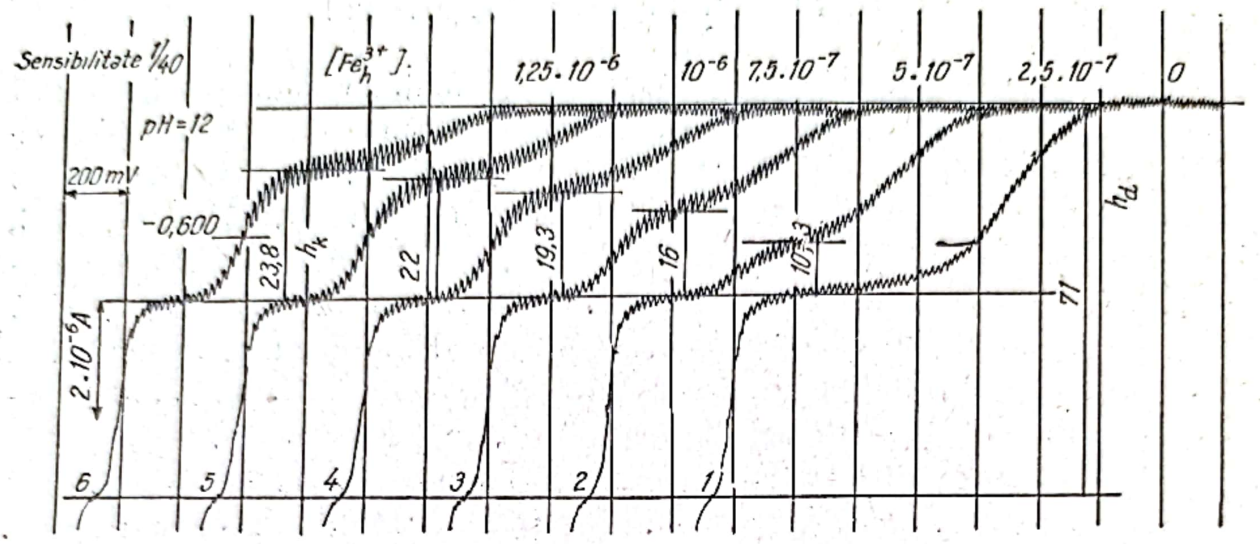


Fig. 12. — Reducerea catalitică a peroxidului de hidrogen în prezenţa heminei. La 10 ml de soluţie tampon a lui Britton pH = 11,98 s-au adăugat cîte 0,01 ml hemină $2{,}5.10^{-4}$ m. Concentraţiile rezultante sînt date la curbe. Înălţimea curbelor în mm.

Pentru explicarea acestui fenomen, R. Brdička şi K. Wiesner [2] consideră că:

1. Ferihemina, conţinînd ca atom central fierul, se reduce reversibil la ferohemină, ceea ce s-a confirmat potenţiometric şi polarografic;

2*a*. Ferohemina, prin reacţia chimică cu peroxidul de hidrogen, este oxidată la ferihemină, care la electrod este din nou redusă electrochimic

$$Fe_h^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe_h^{3+} + OH^- + OH. \qquad (Ia)$$

$$Fe_h^{2+} + OH \rightarrow Fe_h^{3+} + OH^-. \qquad (IIa)$$

2*b*. Ferohemina formează cu peroxidul de hidrogen un complex, care se reduce imediat electrochimic; în acelaşi timp complexul se regenerează din nou la electrod

$$Fe_h^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe_h H_2O_2^{2+}. \qquad (Ib)$$

Pentru curentul cinetic limită, după schema I*a* sau I*b* se poate scrie relaţia

$$\bar{i}_k = 2 F \bar{q} \mu k C [H_2O_2]_0, \qquad (100)$$

unde C este concentrația analitică totală a heminei. Moleculele peroxidului de hidrogen din jurul electrodului, consumate în reacție, sînt compensate prin difuziune, așa încît, după Ilkovič, se poate scrie

$$\bar{i}_k = \bar{i}_d - \bar{\varkappa}\,[H_2O_2]_0\,. \tag{101}$$

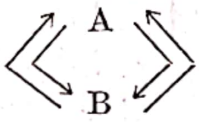
De aici, R. Brdička și K. Wiesner [2], după introducerea valorilor pentru $\bar{q}$ și $\bar{\varkappa}$ au exprimat relația

$$\mu k = \frac{\bar{i}_k}{C\,(\bar{i}_d - \bar{i}_k)}\,1{,}23\,\sqrt{\frac{D}{t_1}}\,, \tag{102}$$

unde D reprezintă coeficientul de difuziune al peroxidului de hidrogen. V. Hanuš [60] a demonstrat că pentru experiențele efectuate, este convenabilă valoarea μ exprimată pentru schema I*b*, adică pentru formarea produsului intermediar.

Rezolvarea exactă, în care s-a luat în considerare creșterea picăturii, a fost dată de J. Koutecký [61] pentru cazul cînd substanța care se reduce catalitic, se găsește în exces.

Este vorba de următoarea schemă de reacție



el,

în care prin A s-a notat forma oxidată și prin B forma redusă a catalizatorului, $\overset{el}{\rightleftarrows}$ reprezintă reacția electrodică și $\leftrightarrows$ reacția chimică care are loc între catalizator și o altă substanță, ce se găsește în exces în soluție. Această schemă, cu condiția respectării acelorași coeficienți de difuziune, este exprimată prin ecuațiile următoare, cu condițiile inițiale și finale corespunzătoare

$$\frac{\partial a}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 a}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t}\,\frac{\partial a}{\partial x} + \rho\,(b - \sigma\,a)\,, \tag{103}$$

$$\frac{\partial b}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 b}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t}\,\frac{\partial b}{\partial x} - \rho\,(b - \sigma\,a)\,, \tag{104}$$

$$t = 0\,;\; x > 0\,;\; a = a^*\,;\; b = b^*\,; \tag{105}$$

$$t > 0\,;\; x = 0\,;\; \frac{\partial a}{\partial x} + \frac{\partial b}{\partial x} = 0\,;\; b = \lambda a, \tag{106}$$

aici prin a, b s-a notat concentrația substanțelor A, B; steluța simbolizează concentrația din interiorul soluției, iar λ este funcția potențială $\lambda = e^{\frac{-(E-E_0)\,nF}{RT}}$; valorile ρ și σ sînt definite la fel ca în schema pentru cazul precedent.

În demonstraţiile mai vechi [62], [63], [64], nu a fost luată în considerare creşterea picăturii faţă de soluţie (în ecuaţii a lipsit termenul al doilea din membrul doi).

Ecuaţia menţionată pentru electrodul de mercur picător a fost rezolvată de J. Kouteckу́ [61] tot prin metoda parametrilor fără dimensiuni.

Raportul curentului limită mediu faţă de cel de difuziune este dat de funcţia

$$\frac{\bar{i}}{i_d} = \bar{\psi}(\chi_1), \qquad (107)$$

unde

$$\chi_1 = \rho(1+\sigma)t_1. \qquad (108)$$

Un raport asemănător pentru curenţii instantanei este dat de funcţia $\psi(\chi)$. Pentru $\chi_1 > 10$, funcţia se poate exprima sub forma asimptotică

$$\bar{\psi}(\chi_1) = 0{,}81\sqrt{\chi_1}. \qquad (109)$$

În figura 13 este reprezentată desfăşurarea funcţiei $\bar{\psi}(\chi_1)$ (curba 1) şi rezolvarea asimptotică (curba 2).

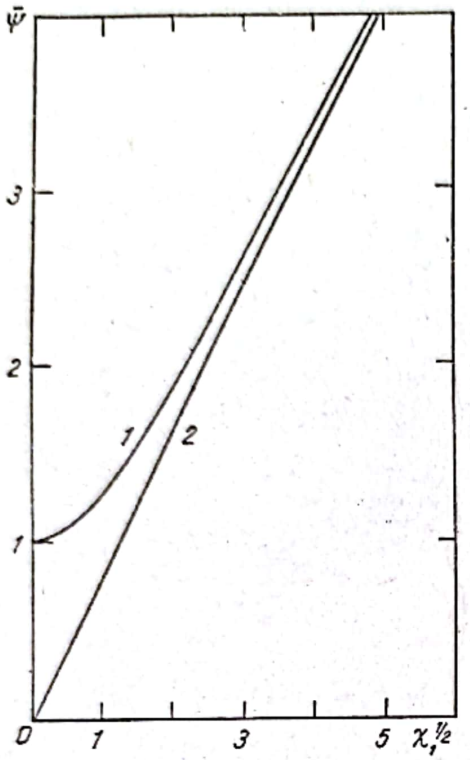


Fig. 13. — Curba 1 — $\bar{\psi}(\chi_1)$; curba 2 rezolvarea asimptotică $\bar{\psi} = 0{,}81\sqrt{\chi_1}$.

J. Kouteckу́ şi J. Čížek [65] au stabilit nu de mult corecţia pentru difuziunea sferică la curenţii polarografici catalitici şi au obţinut expresia finală pentru raportul curenţilor instantanei

$$\frac{i}{i_d} = \psi(\chi) - \xi\Phi(\chi), \qquad (110)$$

care concordă ca formă cu ecuaţia (56*a*) pentru reacţia chimică. Ei au trecut în tabelă valorile $\Phi(\chi)$, respectiv $\bar{\Phi}(\chi_1)$ (pentru curenţii medii) şi au arătat că dacă nu se ţine seamă de corecţia pentru difuziunea sferică, se obţin pentru χ_1 valori mai mici decît cele reale. Chiar în cazul cînd în măsurătorile practice ar trebui să se ţină seamă de corecţie, mai intervin şi alţi factori (v. capitolul VII) astfel încît pînă în prezent, practic, această corecţie nu s-a respectat.

Z. Pospíšil [66] a fost primul care a aplicat rezolvarea exactă a lui J. Kouteckу́ [61] la curenţii catalitici ai ionilor ferici, în prezenţa unui exces de peroxid de hidrogen în mediu acid. Acest fenomen a fost descris anterior de către I. M. Kolthoff şi E. P. Parry [67]. Pentru interpretarea cantitativă a experienţelor, ei s-au folosit de expresia

dedusă în ipoteza stratului de reacție de grosime μ, pe care l-au considerat egal cu diametrul moleculei. Din cauza acestei interpretări nejuste a grosimii stratului de reacție, constanta de viteză determinată polarografic nu a corespuns valorii determinate colorimetric [68]. P o s p í š i l a revizuit lucrarea lor și a arătat că aplicînd rezolvarea exactă, valoarea obținută este justă.

Poate fi considerată următoarea schemă de reacție

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \xrightarrow{k} Fe^{3+} + OH^- + .OH$$
$$Fe^{2+} + .OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$$

Reacția care determină viteza rezultantă este prima reacție din mecanismul dat, deoarece a doua reacție, care este o reacție radicalică, este mult mai rapidă.

Pentru mărimea χ_1

$$a^* = [Fe^{2+}]^* = 0\,; \quad \sigma = 0$$
$$\chi_1 = \rho t_1 = 2k\,[H_2O_2]\,t_1\,, \tag{111}$$

astfel că pentru raportul dintre curentul limită mediu total și cel de difuziune sub forma asimptotică, este valabilă relația

$$\frac{\bar{i}}{\bar{i}_d} = 0{,}81\,\sqrt{2k\,[H_2O_2]\,t_1}\,. \tag{112}$$

Factorul 2 îl scriem luînd în considerare reacția următoare rapidă a radicalilor OH^-, care dublează randamentul reacției. Se va demonstra și pentru acest caz calculul prin metoda aproximativă în comparație cu expresia exactă a lui J. K o u t e c k ý [61]. Deoarece peroxidul de hidrogen este în exces, se poate scrie pentru stratul de reacție expresia

$$\mu = \sqrt{D\tau}\,.$$

Timpul mediu de existență a ionului feros este dat de relația

$$\tau = \frac{1}{2k\,[H_2O_2]}\,. \tag{113}$$

Pentru curentul limită mediu se poate scrie relația

$$\bar{i}_k = 2F\bar{q}\mu k\,[H_2O_2]\,[Fe^{3+}]\,. \tag{114}$$

Dacă în această expresie se introduce $\mu = \sqrt{\frac{D}{2k\,[H_2O_2]}}$ și $[Fe^{3+}] = \frac{\bar{i}_d}{\bar{\varkappa}}$, se obține, după introducerea valorilor pentru $\bar{\varkappa}$ și $\bar{q}$, expresia

$$\frac{\bar{i}_k}{\bar{i}_d} = 0{,}81\,\sqrt{2k\,[H_2O_2]\,t_1}\,, \tag{115}$$

care corespunde cu rezolvarea asimptotică. De aici reiese că întrebuințarea metodei aproximative dă rezultate mulțumitoare dacă grosimea stratului

de reacţie este mai mică decît grosimea stratului de difuziune, adică dacă reacţia chimică are loc destul de repede.

Pentru cazul reducerii catalitice a peroxidului de hidrogen de către ionii feroşi, cînd viteza de reacţie nu este prea mare ($k = 78$ mol^{-1} l s^{-1}) rezolvarea exactă a fost dată de J. Kouteckýy [61] prin valoarea justă a constantei de viteză, care este în concordanţă cu valoarea găsită prin măsurarea directă.

În mecanismul de reacţie menţionat s-a ţinut seamă de existenţa radicalilor OH^-, căci aşa după cum a arătat I. M. Kolthoff şi E. P. Parry [67] radicalii OH^- care au oxidat ionii feroşi sînt luaţi din reacţie de către acrilonitril şi prin aceasta se produce micşorarea curentului cinetic de către acrilonitril.

Acest fenomen a fost studiat în mod detaliat de către B. Matyska şi colaboratorii săi [69], [70], [71], [72], care au arătat că din variaţiile curentului limită al ionilor ferici, în prezenţa unor monomeri solubili în apă, se poate stabili reactivitatea acestor monomeri cu radicalii OH^-. Ei au arătat, că pentru acest scop sînt mai avantajoase treptele complexului ionilor ferici cu acidul etilen-diamino-tetraacetic. Totodată au găsit că dependenţa raportului între curentul limită şi curentul de difuziune al ionilor ferici faţă de radicalul din concentraţia peroxidului de hidrogen, în cazul concentraţiilor mai mari ale peroxidului, nu concordă cu cea stabilită teoretic. Aceste deviaţii [69] sînt cauzate de prezenţa unor reacţii secundare înlănţuite, determinate de radicalii hidroxilici, care duc la descompunerea peroxidului de hidrogen şi formarea de oxigen. La concentraţii mai mici ale peroxidului de hidrogen se manifestă caracterul bimolecular al reacţiei [70]. De aceea, la determinarea constantei de viteză, autorii sus-menţionaţi s-au folosit de relaţiile deduse de J. Kouteckýy [73] pentru cazul cînd substanţa cu care reacţionează produsul de depolarizare nu este în exces, astfel încît trebuie să se ţină seamă de epuizarea ei în jurul electrodului prin reacţia de regenerare.

J. Kouteckýy [73] a rezolvat schema depolarizării în care depolarizantul este regenerat îndeajuns de repede prin reacţia bimoleculară cu substanţa B din produsul de depolarizare. Dacă se ia în considerare numai curentul limită, concentraţia substanţei A de la suprafaţa electrodului este egală cu concentraţia iniţială a depolarizantului, care se notează cu C^*. Fenomenul este exprimat prin ecuaţiile diferenţiale, cu condiţiile iniţiale şi finale următoare

$$\frac{\partial a}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t} \frac{\partial a}{\partial x} - \alpha k a b \qquad (116)$$

$$\frac{\partial b}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 b}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t} \frac{\partial b}{\partial x} - kab \tag{117}$$

$$t = 0\,;\ x > 0\,;\quad a = 0\,;\quad b = b^* \tag{118}$$

$$t > 0\,;\ x = 0\,;\ a = C^*\,;\ \frac{\partial b}{\partial x} = 0. \tag{119}$$

Factorul α exprimă stoechiometria reacției de regenerare, dată de reacțiile rapide, ce succed reacției bimoleculare dintre A și B. Prin steluță sînt însemnate concentrațiile din interiorul soluției.

Pentru raportul curentului limită mediu și a celui de difuziune, a obținut expresia

$$\frac{\bar{i}}{\bar{i}_d} = 0{,}81 \sqrt{b^* k \alpha t_1} \sqrt{1 + \frac{2D_1 C^*}{3D_2 \alpha b^*}}\, \overline{H}(u_1)\,. \tag{120}$$

Funcția $\overline{H}(u_1)$ este funcția din tabela 3, [73] pentru a cărei u_1 este valabilă relația

$$u_1 = C^* \sqrt{\frac{kt_1}{\frac{2C^*}{3} + \frac{\alpha D_2 b^*}{D_1}}}\,. \tag{121}$$

După cum s-a arătat, în cazul cînd substanța B se găsește în exces, curentul catalitic este dat de raportul (pentru reacția rapidă)

$$\frac{\bar{i}}{\bar{i}_d} = 0{,}81 \sqrt{b^* k \alpha t_1}\,, \tag{122}$$

așa încît se poate scrie ecuația anterioară sub forma

$$Y = \frac{\frac{\bar{i}}{\bar{i}_d}}{\left(\frac{\bar{i}}{\bar{i}_d}\right)_\infty} = \sqrt{1 + \frac{2D_1 C^*}{3D_2 \alpha b^*}}\, \overline{H}(u_1)\,, \tag{123}$$

unde $\left(\frac{\bar{i}}{\bar{i}_d}\right)_\infty$ reprezintă raportul ipotetic între curentul catalitic și curentul de difuziune al depolarizantului, dacă nu s-ar lua în considerare epuizarea, ceea ce înseamnă în exces de substanță B.

Această problemă a mai fost rezolvată și prin metoda aproximativă [74], [75].

Relațiile deduse pot fi exprimate sub forma

$$Y = \frac{\bar{i}/\bar{i}_d}{(\bar{i}/\bar{i}_d)_\infty} = \sqrt{1 + (0{,}406\, u_1')^2} - 0{,}406 u_1'\,, \tag{124}$$

în care $u_1' = C^* \sqrt{\frac{kD_1 t_1}{\alpha b^* D_2}}$. (125)

Tabela 3

Valorile funcţiei $H(u)$ şi $\bar{H}(u_1)$

u	$H(u)$	u	$H(u)$
0,0	1,0	0,8	0,6843
0,1	0,9550	1,0	0,6217
0,2	9,9116	1,2	0,566
0,3	0,8697	1,4	0,516
0,4	0,8249	1,6	0,471
0,5	0,7907	1,8	0,432
0,6	0,7536	2,0	0,399
0,7	0,7181	2,2	0,37

u_1	$\bar{H}(u_1)$	u_1	$\bar{H}(u_1)$
0,0	1.0	1,0	0,6974
0,1	0,9653	1,2	0,6490
0,2	0,9316	1,4	0,6048
0,3	0,8988	1,6	0,5644
0,4	0,8670	1,8	0,527
0,5	0,8362	2,0	0,494
0,6	0,8064	2,2	0,46
0,7	0,7776	2,4	0,44
0,8	0,6843		

B. Matyska [70] s-a folosit de rezolvarea exactă pentru reacţia peroxidului de hidrogen cu complexul de fier şi a obţinut o concordanţă mulţumitoare faţă de teorie.

B. Matyska şi F. P. Dousek [71] au găsit că în soluţiile etanolice treapta catalitică a ionilor ferici este mai mică decît în apă; în acelaşi timp se formează în plus treapta acetaldehidei, care este mult mai mare decît micşorarea curentului limită al ionilor ferici. Este vorba de oxidarea etanolului de către peroxidul de hidrogen, reacţie care este iniţiată de radicalii OH^-. Prin adăugarea monomerului în soluţia etanolică, creşte curentul limită al ionilor ferici, deoarece oxidarea alcoolului este împiedicată. Această reacţie a fost folosită de B. Matyska şi F. P. Dousek [72] pentru determinarea reactivităţii monomerului.

M. Březina [76] a studiat în mod detaliat reducerea catalitică a peroxidului de hidrogen de către ionii de fier în mediul alcalin. În soluţiile alcaline ale hidroxizilor polarografiaţi în prezenţa aerului, s-a observat [77], [78] că o parte din treapta peroxidică este deplasată spre potenţialul mai pozitiv şi se formează o nouă treaptă, care creşte la mărirea concentraţiei hidroxidului în detrimentul treptei peroxidului. Această treaptă a fost interpretată greşit de unii autori [77], [78]. Abia M. Březina [76] a arătat în mod concludent că este vorba de reducerea catalitică a peroxidului de hidrogen prin mici cantităţi de complex apos al fierului trivalent, prezent chiar şi în hidroxizii alcalini preparaţi în modul cel mai pur. Pentru constanta de viteză dintre peroxidul de hidrogen şi fierul bivalent în soluţie de KOH 0,5 N, el indică o valoare de ordinul 10^8 mol^{-1} l s^{-1} la 20°C.

Cazuri foarte sugestive de reacţii catalitice pseudomoleculare au fost găsite de J. Koryta împreună cu colaboratorii; ei au exprimat constanta de viteză din rezolvarea exactă.

A. Blažek şi J. Koryta [79] au studiat treapta catalitică la reducerea complexului oxalic al titanului în prezenţa hidroxil-aminei. Hidroxil-amina, în afară de calităţile ei obişnuite de reducere, în anumite

Scanned with OKEN Scanner

condiții are și proprietatea de oxidare; astfel, oxidează ionii de titan (figura 14), formați prin reducerea la electrod, după reacția

$$Ti^{3+} + NH_3^+OH \xrightarrow{k} Ti^{4+} + OH^- + \cdot NH_2.$$

Prin titrarea polarometrică a complexului cu hidroxil-amină s-a găsit că în această reacție la o moleculă de complex corespunde practic

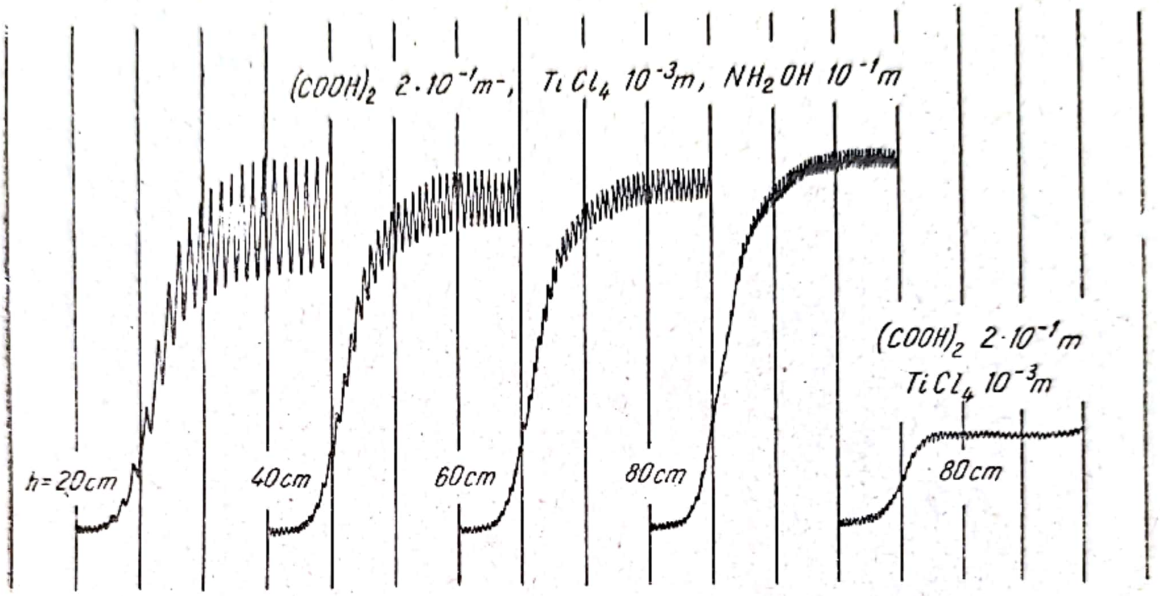


Fig. 14. — Treapta catalitică a titanului și dependența ei față de înălțimea rezervorului.

o moleculă de hidroxil-amină; deci, se poate trage concluzia că radicalul $\cdot NH_2$ reacționează mai repede cu excesul de acid oxalic decît cu ionii de titan. Valoarea constantei de viteză $k = 42$ mol^{-1}l s^{-1} pentru soluția de acid oxalic 0,2 m la 25°C, obținută polarografic, este în perfectă concordanță cu valoarea obținută prin măsurarea directă în mediul omogenizat.

Hidroxil-amina oxidează, de asemenea, complexul de trietanol-amină cu fierul bivalent format la electrod și din nou se ajunge la formarea curentului catalizat (figura 15). J. K o r y t a [80] propune următoarea schemă pentru această reacție

$$Fe^{2+} + NH_2OH \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + \cdot NH_2$$
$$Fe^{2+} + \cdot NH_2 + H_2O \longrightarrow Fe^{3+} + NH_3 + OH^-$$

sau

$$Fe^{2+} + NH_2OH + H_2O \longrightarrow Fe^{3+} + NH_3 + OH^- + \cdot OH$$
$$Fe^{2+} + \cdot OH \longrightarrow Fe^{3+} + OH^-$$

În acest caz, ca şi la reducerea catalitică a peroxidului de hidrogen în prezenţa ionilor ferici, factorul stoechiometric este 2. Din valorile curenţilor catalitici în soluţie de NaOH 1 N s-a calculat constanta de viteză a reacţiei primare $k_{25\,°C} = (1{,}98 \pm 0{,}08)\ 10^2\ mol^{-1}\,l\,s^{-1}$, care este în concordanţă cu valoarea determinată din reacţia cinetică în mediul omogen.

Celelalte două cazuri de reacţii catalitice pseudomoleculare au loc atît de repede, încît pentru calcularea constantei de viteză s-a putut între-

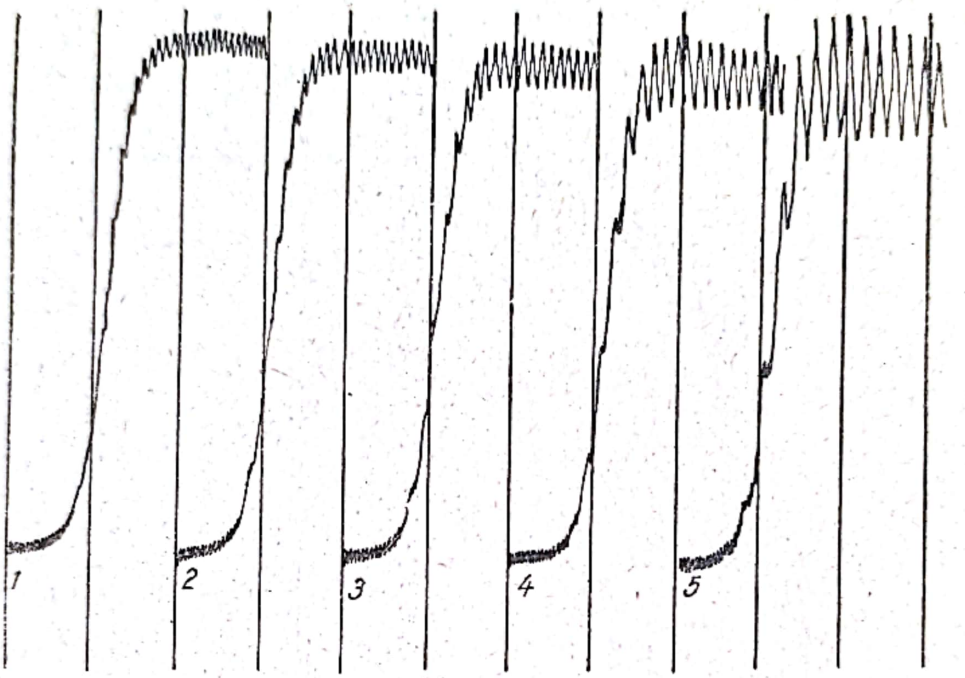


Fig. 15. — Fe^{3+} 2.10^{-4}m în soluţie de NaOH 0,1 N, trietanol-amină 4.10^{-2}m şi hidroxil-amină $1{,}1.10^{-2}$m. Înălţimea coloanei de mercur: *1* — 70 cm, *2* — 60 cm, *3* — 50 cm, *4* — 40 cm, *5* — 30 cm; sensibilitate 1/15.

buinţa formula asimptotică. În această categorie intră şi oxidarea titanului trivalent cu clorat, studiată de către J. Koryta şi J. Tenygl [81] în care, la reducerea unui ion clorat corespund 5,5 molecule de complex de titan în soluţia de acid oxalic 0,1 m şi H_2SO_4 0,2 m. În acest mediu, constanta de viteză a reacţiei primare este $10^4\ mol^{-1}\,l\,s^{-1}$. Această valoare mare a constantei de viteză a înlesnit autorilor [81] să mărească viteza de reacţie prin mărirea concentraţiei ionilor de titan în aşa măsură, încît mărimea curentului a putut fi determinată numai de difuziunea ionilor de clorat spre electrod (figura 16) fiind astfel proporţională cu concentraţia lor. În acest mod au stabilit şi raporturi pentru concentraţia optimă a ionilor de clorat şi de titan în scopuri analitice.

Un alt caz a fost găsit de către J. Koryta [82] la reducerea catalitică a ionului azotat în soluţie de ioni de acetat de uranil. Această

reducere polarografică a fost urmărită mai întîi de către I. M. Kolthoff, W. E. Harris și G. Matsuyama [83], care au găsit că în prezența UO_2^{2+} 2.10^{-4} m se ajunge la formarea prin difuziune a treptei de reducere cu cinci electroni a ionului azotat, care este direct proporțională cu concentrația azotaților în intervalul de 5.10^{-5} pînă la 5.10^{-4}m (după scăderea componentei inițiale a treptei se produce reducerea $U^{V} \rightarrow U^{III}$). Koryta a arătat că în condițiile în care au studiat autorii citați [83]

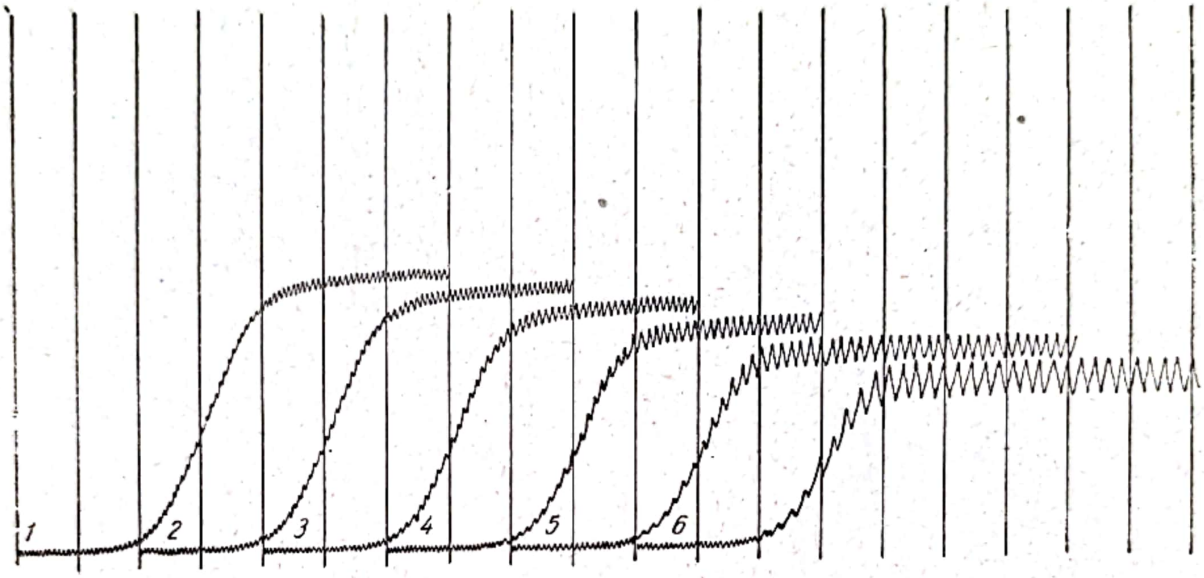


Fig. 16. — Dependența treptei de reducere catalitică a ionului de clorat față de înălțimea coloanei de mercur. $Ti(SO_4)_2$ 10^{-2} m, acid oxalic 0,2 m, H_2SO_4 0,4 m, 0,01% gelatină, Na_2SO_4 0,25 m, clorat 8.10^{-3}m; 100 mV/absc.

Curbele de la + 0,1 V, sensibilitate 1/2 000, 25°C. Înălțimea rezervorului: *1* — 77 cm; *2* — 67 cm; *3* — 57 cm; *4* — 47 cm; *5* — 37 cm. *6* — 27 cm.

caracterul de difuziune al treptei este cauzat de concentrația mare a catalizatorului (ionilor de uranil); ca urmare, reacția catalitică este atît de rapidă, încît fenomenul de limitare este în acest caz difuziunea ionilor de azotat. La o micșorare suficientă a concentrației catalizatorului treapta ia caracter cinetic (figura 17). Din formula asimptotică s-a determinat $k = 7{,}9.10^{6}$ mol^{-1} l s^{-1}. Constanta de viteză astfel găsită însă, corespunde fenomenului total, care se compune din reacția primară dintre ionul azotat și ionul de uranil și din reacțiile următoare, mai rapide, ale produselor de descompunere ale ionului azotat cu alți patru ioni ai uraniului trivalent. Această constantă este de cinci ori mai mare decît constanta fenomenului primar k_0, care are valoarea $k_0 = 1{,}6.10^{6}$ mol^{-1} l s^{-1}.

Din cauza constantelor mari de viteză, în ambele cazuri amintite, se obțin curenți cinetici și la electrodul curgător, așa cum a arătat J. Ko-

r y t a [84], care a dedus relaţiile corespunzătoare raportului $\frac{\bar{i}_l}{\bar{i}_d}$ pentru electrodul curgător.

Ultimele două cazuri, care vor fi menţionate, au necesitat o rezolvare specială pentru calcularea constantelor de viteză.

Aici se cuprinde reducerea polarografică a oxigenului în prezenţa catalizei şi reducerea ionilor de uraniu.

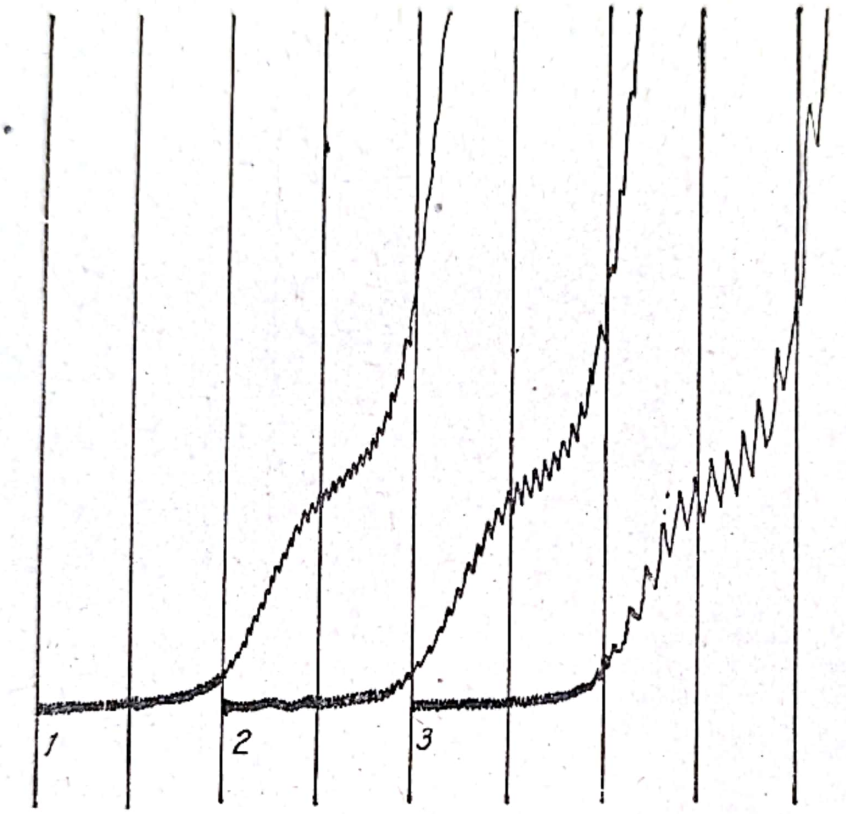


Fig. 17. — Dependenţa curentului limită de reducerea NO_3^-, catalizat de UO_2^{2+} faţă de înălţimea rezervorului. UO_2Cl_2 10^{-5} m, KNO_3 10^{-3} m, HCl 10^{-2} m, KCl 10^{-1}m. Înălţimea coloanei de mercur:

1 — 73 cm; *2* — 53 cm; *3* — 33 cm. De la a 4-a spirală: 200 mV/absc., sensibilitatea 1/50.

În cazul catalizei, prima treaptă de reducere a oxigenului [85] se măreşte (figura 18). Acest fenomen este cauzat de descompunerea peroxidului de hidrogen, format prin reducerea catodică a oxigenului la electrod $\left(H_2O_2 \longrightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2\right)$. Creşterea curentului limită al oxigenului depinde de viteza de descompunere catalazică a peroxidului de hidrogen.

Rezolvarea acestei probleme prin metoda aproximativă nu a dat rezultate juste. Cauza constă în faptul că la concentraţiile neînsemnate

ale catalazei (10^{-8} — 10^{-7} m) viteza de reacție nu este suficientă, așa încît grosimea stratului de reacție să fie mai mică decît grosimea stratului de difuziune. La concentrații mai mari de catalază, cînd satisfacerea acestei condiții se îmbunătățește, $\bar{i}_k$ (creșterea primei trepte a oxigenului) se apropie de $\bar{i}_d$ (curentul de difuziune al oxigenului) și rezultatele calculate din raportul $\frac{2\,\bar{i}_k}{\bar{i}_d - \bar{i}_k}$ nu sînt exacte.

Valoarea justă a constantei de viteză a putut fi determinată din rezolvarea exactă [86]. Raportul dintre curentul catalitic total și cel de

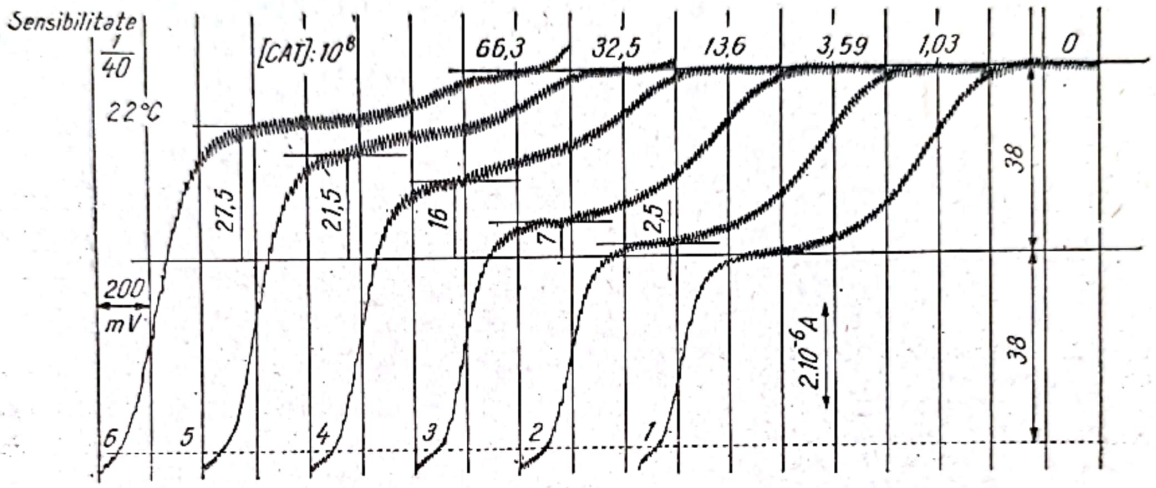


Fig. 18. — Influența catalazei asupra curbei polarografice a dublei reduceri a oxigenului din aer. Soluția tampon de fosfați a lui Sorensen pH=7,1 ; m=3,28 mg s^{-1}, t_1 = 2,92 s.

difuziune este dat de o funcție ce poate fi exprimată ca o funcție a parametrului fără dimensiune $\chi_1 = k\,[\text{cat}]t_1$. Pentru valorile lui χ_1 de la 0 pînă la 10, această funcție poate fi înlocuită prin formula aproximativă

$$\frac{\bar{i}}{\bar{i}_d} = 1 + \frac{\chi_1}{7{,}42 + 1{,}25\,\chi_1}. \qquad (126)$$

Valoarea constantei de viteză, determinată după rezolvarea exactă, este pentru produsul dat, $k = 1{,}7 \cdot 10^7\ \text{mol}^{-1}\,\text{s}^{-1}$.

Cazul al doilea este reducerea ionului de uraniu în mediu acid la ion de uraniu pentavalent, care trece [87],[88] la ion de uraniu hexavalent și ion de uraniu tetravalent

$$2\,U^{V} \longrightarrow U^{VI} + U^{IV}.$$

Din această cauză, curentul limită corespunzător reducerii uraniului hexavalent la uraniu pentavalent este mărit prin curentul cinetic dat de viteza de transformare care depinde de concentrația ionilor de hidrogen.

Scanned with OKEN Scanner

Creșterea treptei de uraniu la reducerea gradului de oxidare de la + 6 la + 5 a fost explicată prin transformare de P. Herasymenko [89], iar rezolvarea prin metoda aproximativă a fost dată de E. F. Orlemann și D. M. H. Kern [90], [91]. J. Koutecký și J. Koryta [87] au rezolvat această problemă cu ajutorul metodei exacte, care, în acest caz este complicată, deoarece necesită rezolvări de ecuații complicate. Relația pentru raportul către curentul limită mijlociu ($\bar{i}$) și curentul de difuziune al depolarizantului este dată de expresia

$$\frac{\bar{i}}{i_d} = 1 + \sum_{i=1}^{\infty} D_i \xi_1^i, \qquad (127)$$

unde

$$\xi_1 = 2 a^* k t_1, \qquad (128)$$

aici a^* înseamnă concentrația inițială a depolarizantului, k constanta de viteză a transformării și t_1 timpul de picurare. Autorii au trecut în tabelă [87] primele șapte valori ale lui D_i. Desfășurarea funcției dată de ecuația precedentă, este reprezentată în figura 19.

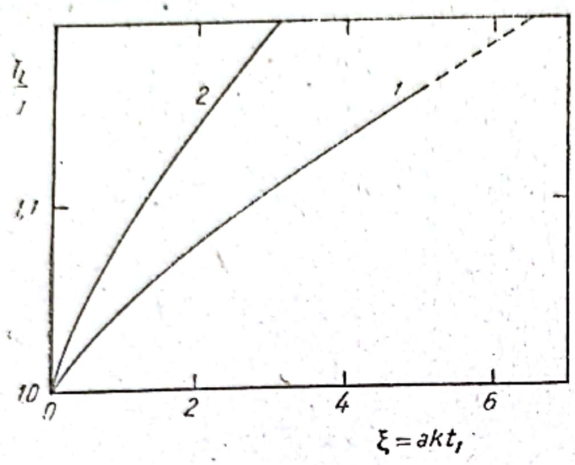


Fig. 19. — Dependența raportului curentului limită la curentul de difuziune față de mărimea ξ_1.

Curba *1* — rezolvarea exactă; curba *2* — rezolvarea după Orlemann și Kern.

Din această diagramă, pentru un anumit raport al lui $\frac{\bar{i}}{i_d}$ s-a citit valoarea ξ_1, care, pentru cazul dat, este definită prin relația

$$\xi_1 = 2 k_0 [H^+] [UO_2^{2+}] t_1 .$$

Pentru soluția ionilor de perclorat 0,5 m a fost determinată valoarea constantei de transformare $k_0 = 1{,}43 \cdot 10^2$ mol^{-2} l^2 s^{-1}.

BIBLIOGRAFIE

1. K. Wiesner, Z. Elektrochem, *49*, 164 (1943).
2. R. Brdička, K. Wiesner, Věstník Král. Čes. Spol. Nauk tř. mat. přírod., *18*, 1 (1943); Collection, *12*, 39 (1947).
3. — Chem. Listy, *40*, 66 (1946); Collection, *12*, 183 (1947).
4. K. Wiesner, Chem. Listy, *41*, 6 (1947).
5. R. Brdička; Sborník I. mezinár, polarograf. sjezdu **III**, 1952, 286.
6. — Chem. Zvesti, *8*, 670 (1954).
7. — Collection, *19*, supl. II, 41 (1954).
8. — *Lucrarea de la conferința polarografică din Varșovia*, 1957, 31.

Scanned with OKEN Scanner

9. V. HANUŠ, Chem. Zvesti, *8*, 702 (1954).
10. J. KOUTECKÝ, R. BRDIČKA, Collection, *12*, 337 (1947).
11. — Chem. Listy, *46*, 193 (1952); Collection, *18*, 183 (1953).
12. — Chem. Listy, *47*, 9 (1953); Collection, *18*, 311 (1953).
13. — Chem. Listy, *47*, 323 (1953); Collection, *18*, 597 (1953).
14. — Chem. Zvesti, *8*, 693 (1954).
15. F. G. JAHODA, Collection, *7*, 415 (1935).
16. K. VESELÝ, R. BRDIČKA, Collection, *12*, 313 (1947).
17. R. BIEBER, G. TRÜMPLER, Helv. Chim. Acta, *30*, 706 (1947).
18. E. BUDEVSKI, C. r. Acad. Bulgare Sci., *8*, 25 (1955).
18 a. J. WEBER, J. KOUTECKÝ, Chem. Listy, *49*, 562 (1955); Collection, *20*, 980 (1955).
19. R. BRDIČKA, Chem. Listy, *48*, 1458 (1954); Collection, *20*, 387 (1955).
20. J. KOUTEČKÝ, Chem. Listy, *49*, 1621 (1955); Collection, *21*, 652 (1956).
21. R. BRDIČKA, Z. Elektrochem., *59*, 787 (1955).
21 a. L. NĚMEC, Lucrarea de diplomă, Karlova universita, Praga, 1958.
22. J. KŮTA, Chem. Listy, *52*, 2267 (1958); Collection, *24*, 2532 (1959).
23. R. BRDIČKA, Chem. Listy, *40*, 232 (1946); Collection, *12*, 212 (1947).
24. V. HANUŠ, Sbornik I. mezinár, polarograf. sjezdu I, Praga, 1951, 811.
25. J. KORYTA, Chem. Listy, *46*, 246 (1952); Collection, *18*, 433 (1954).
26. J. KOUTECKÝ, J. ČÍŽEK, Chem. Listy, *50*, 196 (1956); Collection, *21*, 836 (1956).
27. K. WIESNER, M. WHEATLEY, M. LOS, J. Am. Chem. Soc., *76*, 4858 (1954).
28. J. H. GREEN, A. WALKLEY, Australian J. Chem., *8*, 51 (1955).
29. V. HANUŠ, R. BRDIČKA, Chem. Listy, *44*, 291 (1950); Chimija *1*, 28 (1951).
30. J. KOUTECKÝ, Chem. Listy, *48*, 360 (1954); Collection, *19*, 1093 (1954).
31. J. KŮTA, Chem. Listy, *50*, 884 (1956); Collection, *22*, 1411 (1957).
32. E. G. CLAIR, K. WIESNER, Nature, *165*, 202 (1950).
33. M. S. WHEATLEY, Experientia, *12*, 339 (1956).
34. V. NIKOLAJENKO, Disertace, Karlova Universita, Praga, 1952.
35. J. VOLKE, Comunicare particulară.
36. J. VOLKE, V. VOLKOVÁ, Chem. Listy, *49*, 490 (1955); Collection, *20*, 1332 (1955).
37. J. KŮTA, Chem. Listy, *49*, 1467 (1955): Collection, *21*, 697 (1956).
38. J. VOLKE, Chem. Listy, *51*, 414 (1957); Collection, *22*, 1777 (1957).
39. A. RYVOLOVÁ, V. HANUŠ, Chem. Listy, *50*, 46 (1956); Collection, *21*, 853 (1956).
40. J. KŮTA, E. KREJČÍ, Chem. Listy, *51*, 2225 (1957); Collection, *24*, 258 (1959).
41. Z. VODRÁŽKA, Chem. Listy, *45*, 293 (1951); Chimija, *2*, 125 (1952).
42. I. M. KOLTHOFF, A. LIBERTI, J. Am. Chem. Soc., *70*, 1885 (1948).
43. P. RÜETSCHI, G. TRÜMPLER, Helv. Chim. Acta, *35*, 1957 (1952).
44. J. KORYTA, Sborník I. Mezinár. polarograf. sjezdu I, Praga, 1951, 798.
45. — J. Phys. Chem., Sonderheft, 157 (1958).
46. J. HEYROVSKÝ, I. SMOLÉR, J. ŠTÁSTNÝ, Věstník Čsl. Akad. Zeměd., *9*, 599 (1933).
47. S. CANTOR, Q. P. PENISTON, J. Am. Chem. Soc., *62*, 2113 (1940).
48. K. WIESNER, Collection, *12*, 64 (1947).
49. P. DELAHAY, J. E. STRASSNER, J. Am. Chem. Soc., *74*, 893 (1952).
50. P. DELAHAY, J. Am. Chem. Soc., *74*, 3506 (1952).
51. J. M. LOS, K. WIESNER, J. Am. Chem. Soc., *75*, 6346 (1953).
52. J. M. LOS, L. B. SIMPSON, K. WIESNER, J. Am. Chem. Soc., *78*, 1564 (1956).
53. J. PALDUS, J. KOUTECKÝ, Chem. Listy, *51*, 1046 (1957); Collection, *23*, 376 (1958).

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL XX

SUPRATENSIUNEA HIDROGENULUI LA ELECTROZII CAPILARI DE MERCUR

Dacă electrolitul în celula electrolitică este un acid, iar catodul este de platină, atunci la mărirea diferenței de potențial aplicată la electrozi începe să treacă un curent ce poate fi măsurat, cu formare de hidrogen, aproape îndată ce diferența de potențial între catod și soluție atinge valorile

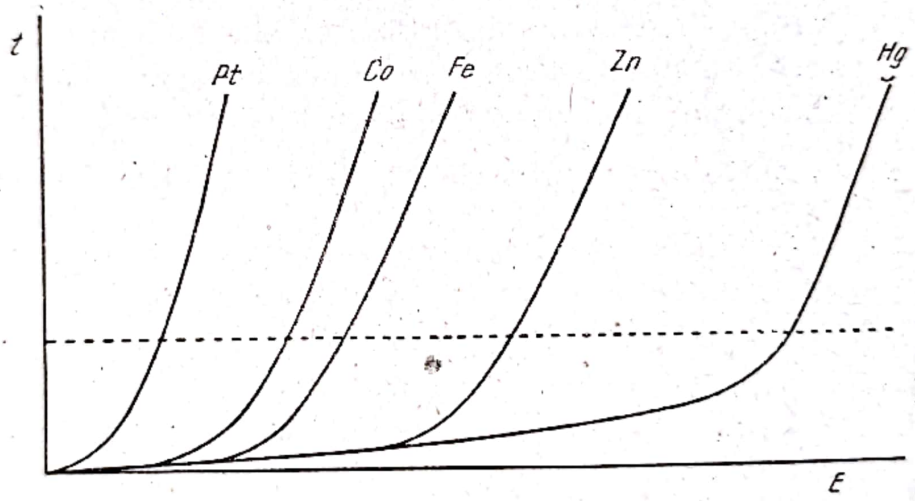


Fig. 1. — Curbele variației intensității curentului și tensiunii obținute cu diferiți catozi în soluție acidă.

potențialului reversibil al electrodului de hidrogen pentru soluția dată. La alte metale însă, trebuie să se întrebuințeze un potențial mult mai negativ decît potențialul reversibil, pentru a se ajunge la formarea de hidrogen. Dacă drept anod se folosesc electrozi nepolarizabili și drept catod diferite metale cu aceeași suprafață, atunci curbele dependenței curentului față de tensiunea aplicată, sînt deplasate față de curba electrodului de platină reversibil cu valorile corespunzătoare supratensiunii (figura 1).

Scanned with OKEN Scanner

Diferența între potențialul electrodului de cercetat, la care apar la electrod bule de hidrogen vizibile și potențialul reversibil al electrodului de hidrogen din aceeași soluție, a fost numită de W. A. Caspari [1], în anul 1899, *supratensiune*. Definiția de bază a lui Caspari cu privire la supratensiune a fost perfecționată de J. Tafel [2] în anul 1900; această definiție este valabilă pînă în ziua de astăzi. Supratensiunea hidrogenului este definită prin diferența între potențialul electrodului E, la care se elimină hidrogen la o anumită densitate a curentului și potențialul electrodului de hidrogen reversibil E_r din aceeași soluție

$$\eta = E - E_r . \tag{1}$$

Tafel a fost, de asemenea, primul care a găsit experimental dependența dintre supratensiunea hidrogenului, η și densitatea de curent I (ecuația lui Tafel)

$$\eta = a - b \log I . \tag{2}$$

Constanta a reprezintă valoarea supratensiunii pentru concentrația dată a ionilor de hidrogen la o densitate de curent de 1 A/cm². Ea depinde de materialul electrodului, de stadiul suprafeței lui, de compoziția soluției și de temperatură. Constanta b depinde numai în mică măsură de metal și de compoziția soluției; pentru o serie de metale are valoarea de 0,116 V (la 20°C), adică aproape valoarea de $2{,}3\frac{2RT}{F}$.

Abundența lucrărilor despre supratensiunea hidrogenului este motivată prin marea ei însemnătate teoretică și practică.

Supratensiunea mărește, de exemplu, consumul de energie electrică la fabricarea hidrogenului electrolitic. Pe de altă parte, multe reduceri la potențiale mai negative decît este potențialul electrodului de hidrogen reversibil, nu s-ar putea efectua fără supratensiunea hidrogenului, deoarece o mare parte a curentului ar fi consumat pentru eliminarea nedorită a hidrogenului (de exemplu, prepararea amalgamului de sodiu prin electroliză). De asemenea, întrebuințarea industrială a acumulatorului de plumb atît de importantă, este posibilă datorită marii supratensiuni a hidrogenului la catodul de plumb.

Metoda polarografică s-a putut extinde atît de mult, nu numai datorită reproducerii perfecte a curbelor intensitate-tensiune ci și datorită marii supratensiuni a hidrogenului, care face posibilă urmărirea fenomenului de reducere pînă la $-2{,}6$ V, în mediul apos, eventual $-3{,}0$ V (față de *ENC*) în mediul neapos.

Scanned with OKEN Scanner

SUPRATENSIUNEA HIDROGENULUI LA ELECTRODUL DE MERCUR PICĂTOR ȘI CURGĂTOR

Rezultatele cele mai reproductibile la studiul supratensiunii hidrogenului se pot obține cu ajutorul electrozilor de mercur cu suprafața mereu înnoită, adică cu electrodul de mercur picător sau curgător.

Pentru măsurarea supratensiunii hidrogenului, sau se polarizează electrodul cu un curent constant și se măsoară potențialul lui, sau, așa ca la măsurările polarografice, i se aplică o tensiune crescîndă și se măsoară curentul mediu.

Mai jos, se vor indica unele rezultate polarografice ale studiului supratensiunii, obținute mai ales cu electrodul de mercur picător.

a. Curbele polarografice fără polarizarea de concentrație. În lucrările mai vechi de polarografie, la curbele variației intensității curentului în funcție de potențial, s-a măsurat potențialul la un curent mic, sau ca tangentă sub unghiul de 45°, așa-numitul potențial de descărcare.

P. Herasymenko și I. Šlendyk [3] au găsit că în soluțiile mai concentrate ale acizilor puternici (HCl 0,01 — 0,1 N) fără săruri neutre, potențialul de descărcare al hidrogenului se deplasează după relația

$$E = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln [H^+]. \qquad (3)$$

În soluțiile mai diluate ale acizilor puternici (0,01—0,0001 N) este valabilă relația

$$E = \text{const} + \frac{2RT}{F} \ln [H^+]. \qquad (4)$$

Foarte importantă este influența sărurilor neutre [3] asupra supratensiunii hidrogenului. Prin adăugare de săruri neutre crește supratensiunea, ceea ce înseamnă că potențialul de descărcare se deplasează spre valori de potențial mai negative. În exces de săruri neutre, potențialul de descărcare atinge valoarea constantă, care depinde numai de concentrația ionilor de hidrogen din soluție. Importantă este mai ales influența valenței asupra supratensiunii hidrogenului (v. tabela 1).

Tabela 1

Influența valenței asupra variației potențialului de descărcare al hidrogenului la soluția de HCl 0,01 N, la electrodul de mercur picător

Soluțiile 10^{-3} N a sărurilor neutre	ΔE mV
LiCl	— 13
NaCl, KCl, RbCl	— 20
$BaCl_2$	— 54
$LaCl_3$	— 79
$ThCl_4$	—104

La exces de sare neutră corespunde exact raportul (4), care este valabil și pentru soluțiile tampon. La mărirea pH-ului soluției tampon

cu o unitate, potenţialul de descărcare se deplasează cu 116 mV spre valori mai negative ale potenţialelor.

Nu de mult J. Kůta [4] a cercetat caracterul curbelor polarografice fără polarizarea de concentraţie. Din rezultate reiese că curentul mijlociu corespunzător reducerii ionilor de hidrogen, în exces de electrolit, este proporţional cu $t_1^{2/3}$ (t_1 este timpul de picurare). Curbele polarografice au fost înregistrate cu o capilară al cărei timp de picurare, la o viteză de scurgere constantă, a fost menţinut constant, pe tot timpul înregistrării curbei cu ajutorul ciocănaşului electromagnetic.

Pentru descărcarea hidrogenului s-a stabilit, de asemenea, experimental relaţia

$$E = a + \frac{2RT}{F} \ln [H^+] - \frac{2RT}{F} \ln \bar{I}, \qquad (5)$$

unde $\bar{I}$ este densitatea mijlocie a curentului. Această relaţie este valabilă nu numai la electrodul de mercur picător, ci şi la cel curgător. Prin întrebuinţarea ambilor electrozi s-a putut urmări supratensiunea în domeniul densităţii de curent de la 3.10^{-5} la 0,1 A/cm^2; în întreg acest domeniu s-a confirmat valabilitatea ecuaţiei (5). Din această ecuaţie se poate calcula anterior valoarea potenţialului de descărcare al hidrogenului pentru o concentraţie dată a ionilor de hidrogen şi densitatea dată a curentului pentru valoarea cunoscută a.

b. Treapta polarografică a hidrogenului. La o concentraţie mai mică a ionilor de hidrogen este valabilă polarizarea de concentraţie şi se ajunge la formarea treptei de hidrogen, care, în prezenţa electrolitului indiferent 0,1 N este simetrică cu coeficientul unghiular de aproximativ 0,116 V, spre deosebire de încercările efectuate în electrolit indiferent 1 N, cînd treapta obţinută nu este simetrică [5].

Ca supratensiune polarografică a hidrogenului (însemnată prin η') poate fi considerată diferenţa dintre potenţialul jumătăţii de treaptă a hidrogenului şi potenţialul reversibil al electrodului de hidrogen.

După cum a arătat J. Novák [6], potenţialul jumătăţii de treaptă a acizilor puternici în 99,6% apă grea conţinînd KCl 0,1 N şi la temperatura de la 0 la 60°C este cu 87 mV mai negativ decît în apa uşoară. Deplasarea potenţialului jumătăţii de treaptă depinde de conţinutul în apă grea (figura 2).

În electroliţii de bază, de concentraţie 0,1 N, în care nu este valabil maximul de tipul II, soluţiile acizilor puternici dau trepte de difuziune simetrice, a căror potenţial al jumătăţii de treaptă nu depinde de concentraţia acidului [7], [8], [9], [10]. Potenţialul jumătăţii de treaptă depinde

însă de valența și adsorbabilitatea ionilor electrolitului indiferent. Potențialul jumătății de treaptă se deplasează cu 18 mV, dacă înălțimea coloanei de mercur este de două ori mai mare. Experiențele cu un timp de picurare regulat au arătat că potențialul jumătății de treaptă nu depinde de viteza de scurgere, însă depinde logaritmic de timpul de picurare [7], [8], [9] cu coeficientul din fața logaritmului zecimal egal cu 0,058 V, la 20°C. Kůta dă următoarea relație experimentală pentru treapta polarografică a ionilor de hidrogen

$$E = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{i_d - i}{i} \right)^2 t_1 + \text{const.} \qquad (6)$$

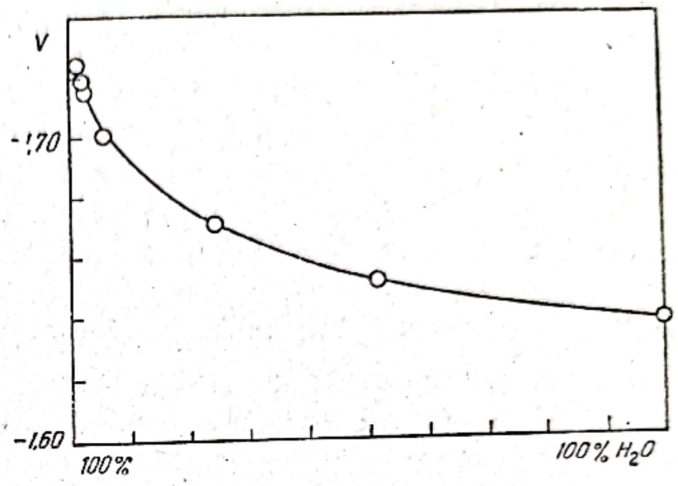


Fig. 2. — Dependența $E_{1/2}$ în HCl 0,001N și KCl 0,1N față de concentrația în H_2O și D_2O.

Această relație este valabilă atît pentru electrodul de mercur picător cît și pentru cel curgător.

Coeficientul de temperatură pentru potențialul jumătății de treaptă a hidrogenului în apa ușoară și apa grea este + 3 mV/grad; aceeași valoare este valabilă și pentru potențialul de descărcare [6].

Cu comutatorul lui Kalousek nu se poate obține curentul anodic de oxidare, care ar corespunde produsului de reducere al ionilor de hidrogen [10]. Tot așa, la curbele oscilografice cu pulsații de tensiune impusă se poate obține numai treapta catodică [10], [11], [12]. La oscilografia cu curentul folosit pentru obținerea diagramei $\frac{dV}{dt} - V$ apare numai crestătura catodică a ionilor de hidrogen. A. A. Vlček [13], [14] a arătat că în alcool absolut potențialul jumătății de treaptă a hidrogenului este cu circa 100 mV mai pozitiv și în acetonitril anhidru supratensiunea este cu circa 800 mV mai mică.

Variația caracterului fenomenului principal de descărcare a ionilor de hidrogen demonstrează, mai ales, dependența curentului instantaneu față de timp $i = kt^n$, în timpul creșterii primei picături pentru diferitele fracțiuni ale curentului limită, fapt arătat nu de mult de J. Kůta [4] și J. Kůta, I. Smolér [15]. Valoarea exponentului n variază de la 1/5, la potențialul curentului limită, pînă la valoarea 2/3, la potențialul corespunzător curenților mult mai mici decît este curentul limită.

Scanned with OKEN Scanner

20.1. TEORIA SUPRATENSIUNII HIDROGENULUI

În literatură nu există o unitate în ceea ce priveşte interpretarea mecanismului supratensiunii hidrogenului, pentru care sînt valabile următoarele reacţii, în aparenţă foarte simple:

$$2\,H^+ + 2e \rightarrow 2H \qquad (I)$$

$$2\,H \rightarrow H_2 \qquad (II)$$

Unii autori consideră, că prima reacţie din schema de reacţie este cea mai lentă şi deci determină viteza întregului proces. Aceasta este aşa-numita *teorie a descărcării lente a ionului de hidrogen* (M. Volmer, T. Erdey-Grúz, A. N. Frumkin, Bockris ş.a.). O altă grupă de cercetători (Tafel, Heyrovský, Horiuti, Hickling ş.a.) consideră a doua reacţie ca cea mai lentă (v. [16]). În cele ce urmează se va demonstra teoria lui Heyrovský [17]—[20] dată încă din anul 1925, care adesea este indicată în literatură pentru mecanismul de descărcare al ionilor de hidrogen. Cu ajutorul teoriei lui Heyrovský sînt explicate majoritatea descoperirilor polarografice. Heyrovský dă următoarea schemă de reacţie:

$$H^+ + e \rightarrow H \qquad (III)$$

$$H + H^+ \rightarrow H_2^+ \qquad (IV)$$

$$H_2^+ + e \rightarrow H_2 \qquad (V)$$

După concepţia lui Heyrovský, documentată mai tîrziu prin observarea reducerii unei serii de ioni metalici, acceptarea unui singur electron are loc foarte repede, astfel încît reacţia (IV) este reacţia determinantă de viteză de reacţie a mecanismului. Pentru curentul dat de viteza de reacţie se poate scrie

$$i = k\,[H^+]\,[H]. \qquad (7)$$

Dacă se ţine seamă de ecuaţia lui Nernst pentru electrodul de hidrogen

$$E = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{[H]}, \qquad (8)$$

se obţine următoarea relaţie pentru dependenţa potenţialului catodic faţă de concentraţia ionilor de hidrogen şi faţă de curent:

$$E = \frac{2RT}{F} \ln [H^+] - \frac{RT}{F} \ln i + \text{const}. \qquad (9)$$

Scanned with OKEN Scanner

Potențialul este măsurat la curent mic, astfel încît polarizarea de concentrație nu este valabilă. Pentru explicarea influenței unui adaos de săruri neutre asupra potențialului de descărcare a ionilor de hidrogen, P. Herasymenko și I. Šlendyk [3] au presupus că la suprafața electrodului se produce adsorbție de ioni de hidrogen. Dependența potențialului electrodului față de concentrația ionilor de hidrogen la un curent mic constant, a fost exprimată prin relația

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{2\,\omega [H^+]^2}{1 + \omega\,[H^+]} + \text{const.} \qquad (10)$$

La concentrații mai mari ale acidului pur fără săruri neutre, 1 poate fi neglijat față de $\omega\,[H^+]$ și pentru deplasarea cu concentrația ionilor de hidrogen este valabilă expresia $\frac{RT}{F} \ln [H^+]$. În soluțiile diluate, în schimb, se neglijează $\omega\,[H^+]$ față de 1 și pentru deplasare se obține expresia $\frac{2RT}{F} \ln [H^+]$. Sărurile neutre împing ionii de hidrogen din interfaza electrodului și prin aceasta potențialul devine mai negativ.

După cum se vede, ecuația (9) nu exprimă sensul just de dependență a potențialului față de curent, deoarece factorul din fața logaritmului curentului are valoarea 58 mV, în timp ce la mercur este apropiat de valoarea 0,116 V.

Însă, după Heyrovský, este necesar să se considere că moleculele de hidrogen descărcat, avînd în vedere mica lui solubilitate, rămîn un anumit timp pe suprafața electrodului și îi micșorează astfel suprafața liberă, pe care poate avea loc atomizarea și formarea moleculelor. După Kůta, se poate scrie următoarea relație pentru curent:

$$i = nFz\ 10^{-3}\,\mu\,k\,[H]_0\,[H^+]_0, \qquad (11)$$

în care prin z s-a notat partea de suprafață liberă a electrodului. Pentru exprimarea părții, ocupate a suprafeței, s-a întrebuințat izoterma de adsorbție a lui Langmuir

$$n = \frac{q\,\omega\,C}{1 + \omega\,C}, \qquad (12)$$

unde C — concentrația hidrogenului molecular dintr-un anumit volum din apropierea electrodului și q — suprafața electrodului. Din aceste două ecuații, din condițiile de difuziune ale lui Ilkovič și anume $i = i_d - \varkappa\,[H^+]$ și din ecuația lui Nernst (8), Kůta a dedus ecuația pentru curba polarografică, considerînd concentrația moleculelor de hidrogen proporțională cu curentul. Ecuația rezultată în care suprafața este considerată

în parte ocupată de moleculele de hidrogen, corespunde rezultatelor experimentale şi are forma

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{i_d - i}{i} \right)^2 t_1 + \text{const.} \qquad (13)$$

Rezultatele obţinute recent de J. K ů t a [4] cu electrodul curgător, unde timpul de contact între suprafaţa mercurului şi soluţia este foarte scurt ($\sim 10^{-3}$ s), elimină în cea mai mare parte ipoteza ocupării suprafeţei electrodului de către moleculele de hidrogen.

TEORIA DESCĂRCĂRII LENTE

Această teorie consideră că reacţia

$$H^+ + e \rightarrow H,$$

este mai înceată decît reacţia următoare :

$$H + H \rightarrow H_2,$$

ceea ce înseamnă că ionul de hidrogen, pentru a se putea descărca, necesită o anumită energie de activare, care depinde de diferenţa de potenţial dintre electrod şi soluţie.

Pentru curentul catodic, după această teorie, se poate scrie relaţia

$$i = k_1 q \, [H^+]_0 \, e^{-\frac{W_0}{RT}} \, e^{-\frac{\alpha EF}{RT}} - k_2 g \, [H]_0 \, e^{-\frac{W_0'}{RT}} \, e^{\frac{(1-\alpha) EF}{RT}} . \qquad (14)$$

În cele ce urmează se va neglija termenul al doilea din partea dreaptă a relaţiei care înseamnă reacţia inversă corespunzătoare ionizării atomilor de hidrogen ; W_0 este energia de activare la o diferenţă de potenţial egală cu zero. Ea variază cu valoarea αEF (unde $\alpha < 1$) ; la fel W_0' este energia de activare a ionizării, la o diferenţă de potenţial egală cu zero, care la căderea de potenţial E variază cu valoarea $(1 - \alpha) EF$.

A. N. F r u m k i n [22] ia în considerare şi influenţa compoziţiei stratului dublu electric asupra vitezei de descărcare. El consideră că descărcarea ionului de hidrogen se face numai prin atingerea directă a ionului cu electrodul şi că saltul electronului nu este posibil la o distanţă mai mare de electrod. Reacţia electrochimică are loc nu în tot stratul dublu, ci numai în partea a cărei distanţă de electrod nu întrece diametrul efectiv al ionului.

Concentraţia ionilor de hidrogen de la suprafaţa electrodului $[H^+]_0$ este dată în acest caz de expresia

$$[H^+]_0 = [H^+] \, e^{-\frac{\psi_1 F}{RT}} , \qquad (15)$$

unde ψ_1 este valoarea mijlocie a potențialului în cîmpul ce trece prin mijlocul acestor ioni; ea este egală sau numai puțin diferită de potențialul electrocinetic.

Prin introducerea acestei relații în ecuația (14) și ordonarea termenilor, se obține expresia

$$E = a' - \frac{1-\alpha}{\alpha}\psi_1 + \frac{RT}{\alpha F}\ln [H^+] - \frac{RT}{F}\ln i. \qquad (16)$$

Prin introducerea condițiilor de difuziune ale lui Ilkovič

$$i = i_d - \varkappa [H^+]_0,$$

se obține ecuația treptei polarografice

$$E = a' - \frac{1-\alpha}{\alpha}\psi_1 - \frac{RT}{\alpha F}\ln \frac{i}{i_d - i} t_1^{-1/2} \text{const.} \qquad (17)$$

Această formulă redă ecuația treptei polarografice dacă $\alpha = \frac{1}{2}$. Interpretarea fizică a valorii α nu s-a făcut însă pînă în prezent.

20.2. CURENȚII CATALITICI AI HIDROGENULUI

Urme de anumite substanțe produc o micșorare a supratensiunii, astfel încît curentul crește la valori mai pozitive ale potențialelor decît cele corespunzătoare descărcării obișnuite a hidrogenului cu supratensiune. În asemenea cazuri se ajunge la formarea curenților catalitici.

Curenții limită catalitici cresc neliniar cu concentrația catalizatorului pînă la o anumită limită, care depinde de asemenea de concentrația depolarizantului (a ionilor de hidrogen). Curentul catalitic este mult mai mare decît ar fi corespuns curentului de difuziune al catalizatorului; mărimea lui maximă este cea corespunzătoare curentului de difuziune a ionilor de hidrogen.

Substanțele care micșorează supratensiunea hidrogenului pot fi împărțite în două categorii și anume:

a) depolarizanții care, după reducere, formează la suprafața electrodului picător agregate ale atomilor cu proprietăți catalitice (centre active);

b) substanțe care conțin grupe active ce pot dona protoni.

CATALIZA ÎN FAZA METAL

Dacă în soluție de acid clorhidric se adaugă urme de săruri metalice din grupa platinei [23] apare o treaptă cu circa 250 mV mai pozitivă, care crește cu mărirea concentrației acestor metale din grupa platinei

(figura 3). Deşi s-au adăugat sărurile acestor metale, se pare că acest fenomen catalitic este totuşi datorit atomilor depuşi, deoarece aceşti depolarizanţi se

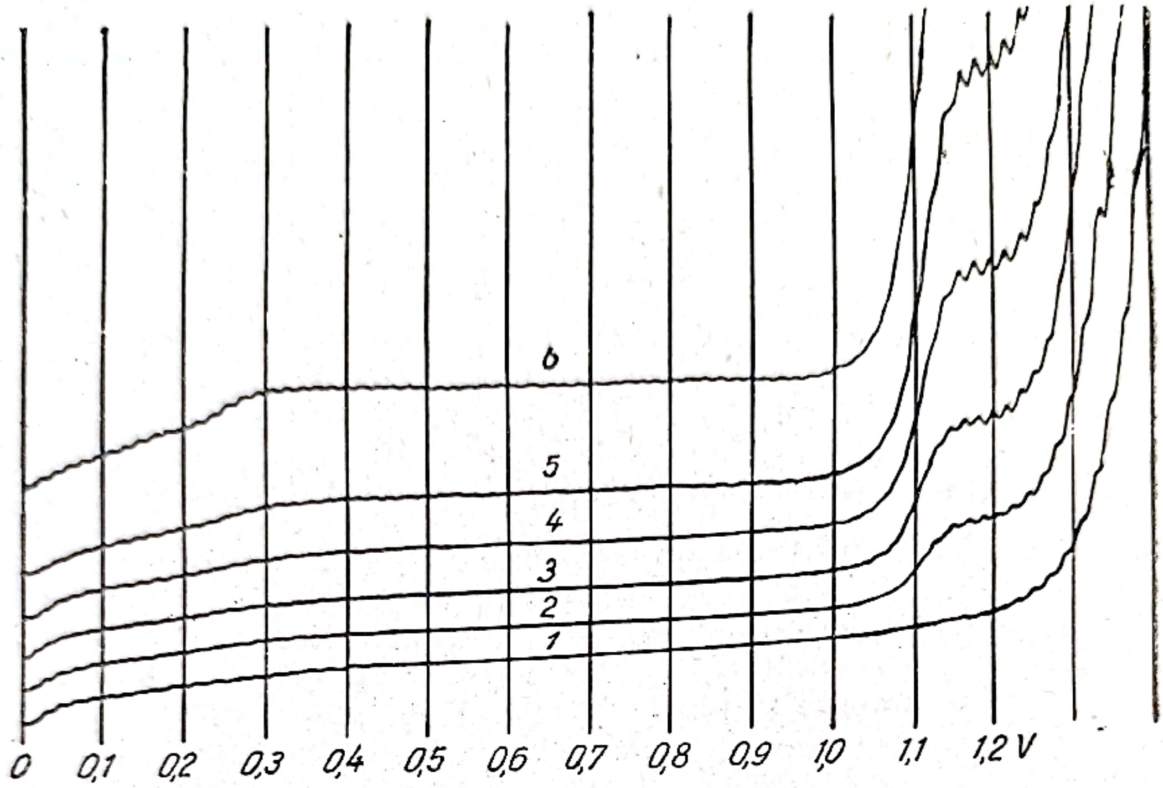


Fig. 3. — Influenţa platinei asupra eliminării hidrogenului. HCl 0,1 N, $BaCl_2$ 0,01 N şi $PtCl_4$ în concentraţii:
1 — 0; *2* — 5.10^{-6}; *3* — 10^{-5}; *4* — 2.10^{-5}; *5* — 4.10^{-5}; *6* — 8.10^{-5} m. Sensibilitate 1/10.

descarcă la electrodul de mercur picător fără să fie aplicată o tensiune din exterior. Eliminarea catalitică a hidrogenului are loc pe agregatele atomilor

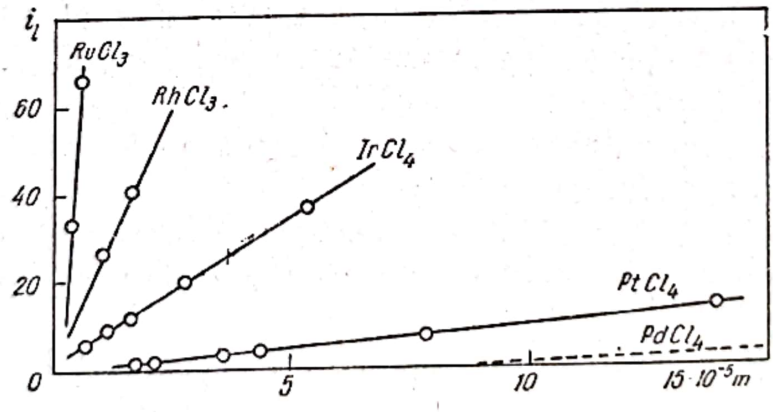


Fig. 4. — Dependenţa curentului catalizat al hidrogenului faţă de concentraţia clorurilor metalelor rare în HCl 0,01 N.

acestor metale, care se caracterizează printr-o supratensiune neînsemnată. Mărimea activităţii catalitice este diferită pentru diferite metale (v. figura 4). Activitatea mică a paladiului este explicată prin formare de amalgam.

Scanned with OKEN Scanner

CATALIZA ÎN SOLUȚIE

Multe substanțe organice, chiar în concentrații neînsemnate, deplasează potențialul descărcării ionilor de hidrogen spre valori mai pozitive și determină formarea curentului catalitic al hidrogenului. Cu tot numărul considerabil de lucrări, nu s-a lămurit pînă acum care grupe de substanțe acționează catalitic și care nu. Ca grupe cu activitate catalitică sînt considerate mai ales: —SH, $-NH_2$, >NH și —COOH.

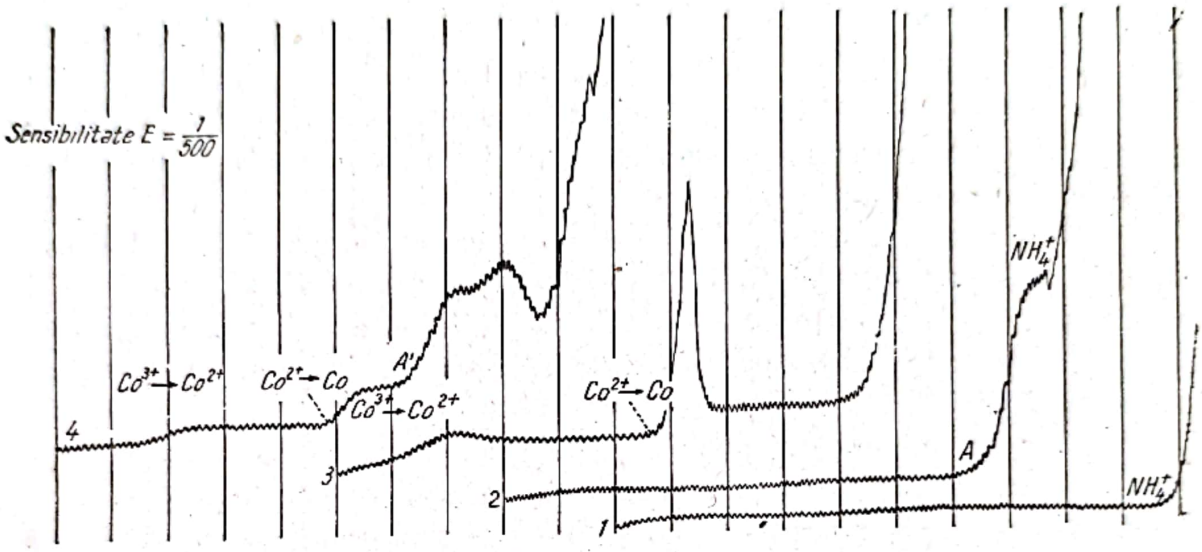


Fig. 5.

Curba *1* — NH_3 0,1 N, NH_4Cl 0,1 N; *2* — + ser sanguin; *3* — $Co(NH_3)_6Cl_3$ 0,1 N, NH_3 0,1 N, NH_4Cl 0,1 N; *4* — + ser sanguin.

a. Cataliza în soluțiile fără soluție tampon. În soluția de HCl 10^{-2} pînă la 10^{-3} N și LiCl 1 N, după adăugare de chinină [24] apare înainte de treapta ionilor de hidrogen o treaptă catalitică mai pozitivă. Dintre coloranți [8] este activ mai ales albastrul de toluil, care în concentrații extrem de mici, deplasează potențialul jumătății de treaptă a HCl 10^{-3} N în KCl 0,1 N pînă la 250 mV. Tot așa, gelatina micșorează pînă la o anumită concentrație supratensiunea hidrogenului. Piridina [25] în soluții neutre de clorură de potasiu sau de litiu, cauzează apariția treptei catalitice, care este considerată ca aparținînd descărcării catalitice a hidrogenului din apă.

b. Cataliza în soluțiile tamponate. O activitate deosebit de puternică s-a observat la substanțele care conțin grupa —SH; ele dau, înaintea depunerii electrolitului de bază, așa-numita treaptă anterioară sodiului [26] (curba 2 din figura 5). Un efect asemănător cu al substanțelor ce conțin grupa —SH dă vitamina B_1 [27], [28].

Scanned with OKEN Scanner

La fel ca substanţele care conţin grupa —SH, dau în soluţii tamponate o treaptă catalitică înainte de descărcarea sodiului şi numeroase alte substanţe, care conţin nu numai diferite grupe aminice [29] dar şi un atom de hidrogen labil la carbon şi oxigen [30].

O mare atenţie a fost acordată treptelor catalitice ale alcaloizilor [31], ale căror trepte se deosebesc prin forma, înălţimea şi potenţialul la care apar. Dependenţa curentului limită faţă de concentraţia alcaloizilor are forma izotermei de adsorbţie a lui Langmuir, înălţimea treptei creşte cu creşterea forţei ionice şi scăderea pH-ului soluţiei tampon. Dependenţa faţă de pH are forma curbei de disociere. Cercetîndu-se dependenţa faţă de înălţimea coloanei de mercur, s-a observat că înălţimea treptei scade cu creşterea înălţimii coloanei de mercur. Efectul catalitic este în strînsă legătură cu structura moleculei alcaloidului şi poate fi influenţat de diferiţi substituenţi.

La derivaţii piridinei [32] s-a găsit că activitatea catalitică este datorită cationului bazei R_2NH^+. Micşorarea supratensiunii este cu atît mai mare, cu cît constanta cationului R_2NH^+ este mai mare, adică cu cît pK_a este mai mic. Această dependenţă este însă influenţată de constituţia moleculei.

Dintre numeroşii compuşi care în mediul tamponat cauzează apariţia treptei catalitice, se poate menţiona ca exemplu de atom de hidrogen labil, la carbon, chetosteroizii [33] şi dintre substanţele cu atom de hidrogen labil la oxigen, acetil-acetona [30]. Deosebit de activă este cobaltamina (vitamina B_{12}), care conţine cobalt.

Prin studiul curbelor electrocapilare şi a curbelor $i-t$ s-a demonstrat la derivaţii piridinei [32], că activitatea catalitică se manifestă la potenţialul la care se produce adsorbţia catalizatorului la suprafaţa electrodului.

c. Cataliza în soluţiile tamponate în prezenţa sărurilor de cobalt. O micşorare şi mai mare a supratensiunii şi o formare de curenţi limită foarte caracteristici se produce în prezenţa urmelor de substanţe ce conţin sulf şi azot, mai ales în soluţiile amoniacale care conţin săruri de cobalt [34].

Treptele catalitice se deosebesc după felul soluţiei de cobalt. În soluţiile de Co^{2+} (niciodată însă de Co^{3+}) dau de cele mai multe ori o treaptă catalitică, unii compuşi simpli ca de exemplu, cisteina, cistina, glutationul, acidul tiogluconic. Însă compuşii mai complicaţi, proteinele, dau trepte duble caracteristice şi în soluţiile cobaltului trivalent (treapta 4 din figura 5). Aceste trepte duble catalitice, sînt întrebuinţate cu succes în diagnoza cancerului (reacţia lui Brdička pentru cancer).

Scanned with OKEN Scanner

În toate aceste cazuri menționate, înălțimea treptei crește atît cu concentrația catalizatorului, cît și cu concentrația soluției tampon și a sării de cobalt; forma ei este asemănătoare izotermei de adsorbție a lui Langmuir.

INTERPRETAREA CATALIZEI

Pentru explicarea curenților catalitici ai hidrogenului se recurge în general la ipoteza lui Heyrovský asupra reacției lente de formare a moleculelor H_2. Heyrovský consideră catalizatorii ca substanțe adsorbtive cu hidrogen labil, care favorizează reacția

$$H^+ + H \rightarrow H_2^+.$$

Dacă se consideră unul dintre cazurile cele mai importante de cataliză, cauzată de grupa —SH, se obține următoarea schemă de reacție:

$H^+ + e \rightarrow H$	(VII)
$RSH + H \rightarrow RS^- + H_2$	(VIII)
$RS^- + H^+ \rightarrow RSH$	(IX)
$H_2^+ + e \rightarrow H_2$	(X)
$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$	(XI)

Atomii de hidrogen eliminați reacționează mai repede cu hidrogenul catalizatorului decît cu ionii de hidroxil (peste tot s-a scris pentru simplificare H^+). Anionul catalizatorului reacționează rapid cu ionul de hidroxoniu sau un alt donor de protoni din soluția tampon pentru regenerarea catalizatorului. Spre deosebire de explicarea catalizei cu ajutorul teoriei descărcării lente, catalizatorul nu acceptă electroni din electrod, ci servește numai ca transportor de protoni. În soluțiile neutre, netamponate, se consideră de asemenea, că prin reacția cu protonul format din apă, se poate regenera catalizatorul.

Pentru explicarea treptelor caracteristice din soluțiile tamponate în prezența sărurilor de cobalt Brdička a considerat că între cobalt și grupa —SH se formează un complex; din cauza dipolului grupei —SH deformat în așa măsură, încît legătura dintre S^- și H^+ este slăbită, descărcarea catalitică a hidrogenului poate avea loc la un potențial mult mai pozitiv decît în absența cobaltului.

BIBLIOGRAFIE

1. W. A. Caspari, Z. Physik. Chem., *30*, 89 (1899).
2. J. Tafel, Z. physik. Chem., *34*, 200 (1900); *50*, 641, 713 (1905).
3. P. Herasymenko, I. Šlendyk, Z. physik. Chem., *A149*, 123 (1930).

Scanned with OKEN Scanner

4. J. KŮTA, Chem. Listy, *51*, 1274 (1957); Collection, *23*, 383 (1958).
5. J. TOMEŠ, Collection, *9*, 150 (1937).
6. J. NOVÁK, Collection, *9*, 207 (1937).
7. J. KŮTA, Sborník I. mezinár, polarograf. sjezdu I, str. 845, Praha, 1951. (*Culegerile I de la primul Congres de polarografie*, Praga, 1951, 845.
8. — Chem. Listy, *45*, 112 (1951); Collection, *16*, 1 (1951).
9. — Chem. Zvesti, *8*, 626 (1954).
10. — Chem. Listy, *50*, (1956).
11. V. S. BAGOCKIJ, Ž. fiz. chim., *22*, 1466 (1948).
12. R. TAMAMUSHI, Bull. Chem. Soc., Japan, *25*, 287, 293 (1952); *26*, 56 (1953).
13. A. A. VLČEK, Chem. Listy, *48*, 1741 (1954); Collection, *20*, 636 (1955).
14. — Chem. Listy, *49*, 28 (1955); Collection, *20*, 889 (1955).
15. J. KŮTA, I. SMOLÉR, Chem. Listy, *52*, 1259, (1958); Collection, *24*, 2208 (1959).
16. A. N. FRUMKIN, V. S. BAGOCKIJ, Z. A. JOFA, B. N. KABANOV, *Kinetika elektrodnych procesov*, Izd. Mosk. Univ. Moskva, 1952; J. O.' M. BOCKRIS, G. KORTUM, J.O'.M. BOCKRIS, *Textbook of Electrochemistry*, Elsevier, Amsterdam, II, 1951, 394. A. HICKLING, Quart. Revs. London, *3*, 95 (1949).
17. J. HEYROVSKÝ, Rec. trav. chim, *44*, 499 (1925).
18. — Actualités scientifiques et industrielles, Herman, Paris, *90*, 1934.
19. — Chem. Listy, *29*, 295 (1935).
20. — Chem. Listy, *31*, 440 (1937); Collection, *9*, 273, 345 (1937); Chem. Revs., *24*, 125 (1939).
21. T. ERDEY-GRŰZ, M. VOLMER, Z. physik. Chem., *A150*, 203 (1930).
22. A. N. FRUMKIN, Z. physik Chem., *A164*, 121 (1933).
23. P. HERASYMENKO, İ. ŠLENDYK, Collection, *5*, 479 (1933).
24. S. G. MAJRANOVSKIJ, Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., otd. chim. nauk, 1953, 615, 805.
25. J. KŮTA, J. DRÁBEK, Chem. Listy, *49*, 23 (1955); Collection, *20*, 902 (1955).
26. J. HEYROVSKÝ, *Polarographie*, Springer, Wien, 1941, 134.
27. I. TACHI, S. KOIDE, Sborník I. mezinár. polarograf. sjezdu I, Praha, 1951, 469.
28. K. WIESNER, Čas. čes. lékařů, *57*, 76 (1944).
29. V. VOJÍŘ, Chem. Listy, *47*, 634 (1953); Collection, *18*, 629 (1953).
30. H. FASSBENDER, Disertace, Bonn, 1944. După M. v. Stackelberg, *Polarographische Arbeitsmethoden*, Walter de Gruyter, Berlin, 1950, 227.
31. H. P. W. KIRKPATRICK, Quart. J. Pharm. Pharmacol., *18*, 245, 338 (1945); *19*, 8, 127 526 (1946); *20*, 87 (1947).
32. E. KNOBLOCH, Collection, *12*, 406 (1947).
33. P. ZUMAN, J. TENYGL, M. BŘEZINA, Chem. Listy, *47*, 1152 (1953); Collection, *19*, 46 (1954).
34. R. BRDIČKA, Collection, *5*, 112 (1933); Biochem. Z., *272*, 104 (1934); Research, *1*, 23 (1947).
35. M. BŘEZINA, P. ZUMAN, *Polarografie v lékařství, biochemii a farmacii. Zdravotnické nakladatelství*, Praha, 1952.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL XXI

MAXIMELE DE PE CURBELE INTENSITATE-POTENȚIAL

Treptele de pe curbele polarografice se transformă adesea în maxime de formă rotundă sau ascuțită, care la creșterea potențialului exterior

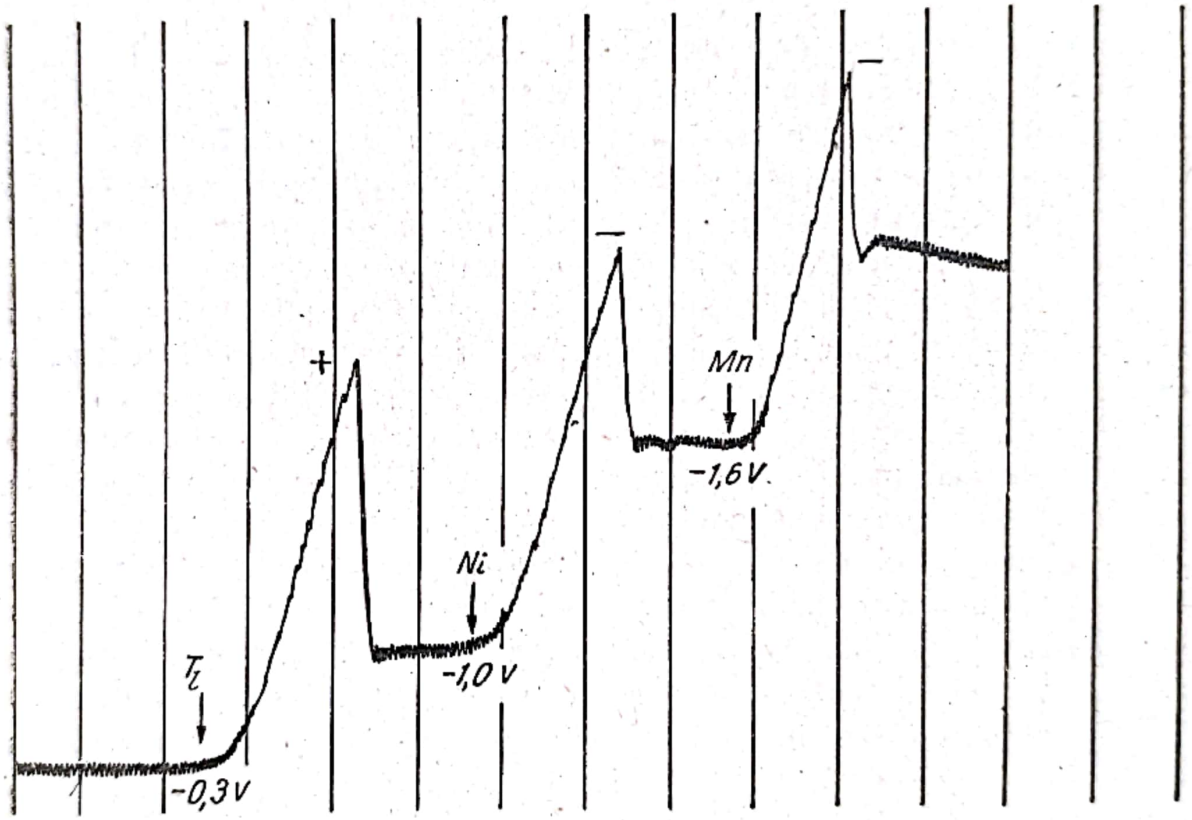


Fig. 1. — Maximele pozitive și negative la curbele dependenței curentului față de tensiune. Soluția: Tl^{+}, Ni^{2+}, Mn^{2+} 0,005 N, sensibilitate 3/1 000; acumulator 4 V.

revin la înălțimea curentului (figura 1). Din anul 1938, cînd H. J. Antweiler [1] a observat cu ajutorul microscopului, la potențialul la care iau naștere asemenea curenți, o mișcare de rotire a electrolitului în jurul

electrodului de mercur picător, un asemenea maxim a fost numit *maximul de rotire*. Maxime asemănătoare se întîlnesc, de exemplu, pe curbele obţinute la descărcarea catalitică a hidrogenului (v. capitolul XX) cînd însă electrolitul în jurul electrodului picător rămîne liniştit; astfel de maxime sînt numite *maxime nerotitoare*. Deoarece fenomenului maximelor de rotire i s-a dat mai mare atenţie, ele vor fi analizate mai întîi. Înainte de descoperirea lui Antweiler, aceste maxime s-au numit *de adsorbţie* [2], deoarece a fost clar că iau naştere datorită influenţei adsorbţiei substanţelor la suprafaţa electrodului picător; mai tîrziu însă, R. Brdička [3] a descoperit curenţii de adsorbţie, pentru care această denumire este mai potrivită (v. capitolul XVIII) şi de aceea vechea denumire pentru maxime a încetat să mai fie utilizată.

21.1. MAXIME DE ROTIRE

Primele maxime de acest gen au fost studiate de către J. Heyrovský şi R. Šimůnek [4], care la sugestia prof. B. Kučera au încercat să cerceteze cauza aşa-zisei anomalii a lui Kučera. Aceste maxime iau naştere la parabolele electrocapilare (figura I—6) în soluţiile diluate de electroliţi (0,01 pînă la 0,001 N) şi se caracterizează prin mărirea tensiunii superficiale la potenţialele mai pozitive (între 0 şi — 0,56 V faţă de *ENC*) şi prin scăderea bruscă a tensiunii superficiale în domeniul zeroului electrocapilar la valori normale. În aceleaşi soluţii purificate de aer sau conţinînd 0,001—0,01% gelatină sau un alt coloid, parabola electrocapilară decurge normal. Atît timp cît tensiunea superficială la potenţialele mai pozitive este mai mare decît în mod normal, curentul cauzat de reducerea oxigenului din aer se măreşte peste valoarea curentului de difuziune; prin mărirea tensiunii creşte aproape liniar spre vîrful maximului (figura 2) iar în soluţiile mai diluate scade apoi discontinuu, la valoarea curentului de difuziune a oxigenului. Potenţialul corespunzător maximului intensităţii curentului este în concordanţă cu potenţialul la care are loc scăderea bruscă a tensiunii superficiale şi circulaţia electrolitului în jurul electrodului picător încetează. Circulaţia poate fi observată cel mai bine cu ajutorul microscopului care măreşte de 10—20 de ori, soluţia conţinînd în suspensie cărbune fin pulverizat (norit sau carborafin). Se înţelege că în timpul maximului creşterea curentului este cauzată de amestecarea soluţiei la suprafaţa picăturii prin mişcarea electrolitului, care nu permite formarea la electrod a stratului epuizat de oxigen şi deci apariţia curentului de difuziune. Depolarizantul — oxigenul — prin

Scanned with OKEN Scanner

mișcarea de rotire este menținut mereu la aceeași concentrație, așa încît relația este

$$E_k = -\frac{RT}{2F}\ln\frac{i}{[O_2]}\ k + iR = -\frac{RT}{2F}\ln Ki + iR,$$

de unde reiese expresia pentru coeficientul unghiular al curentului

$$\frac{dE}{di} = -\frac{RT}{2F}\cdot\frac{1}{i} + R.$$

Dacă i crește, valoarea primului membru se apropie de zero și

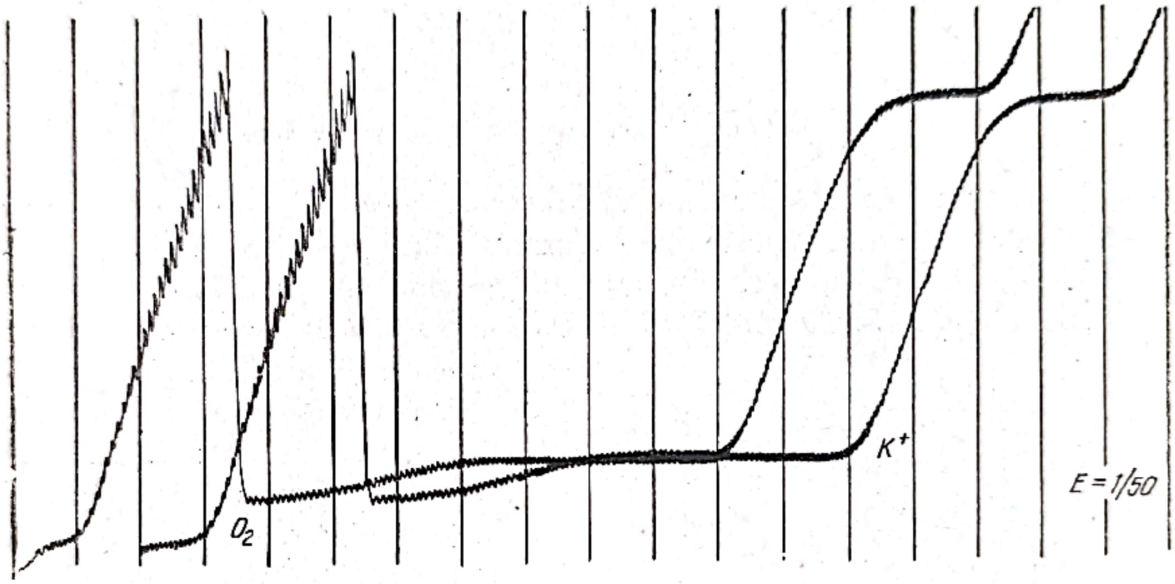


Fig. 2. — Maximul oxigenului.

coeficientul unghiular este egal cu zero; deci, prin mărirea potențialului, curentul crește liniar după legea lui Ohm.

CAUZA ANOMALIEI LUI KUČERA

E. Varasova [5] a studiat îndeaproape forma și înălțimea maximelor cauzate de reducerea oxigenului în soluțiile electroliților de diferite concentrații; el a găsit că pe curbele variației intensității curentului cu potențialul apar două maxime în funcție de concentrația electrolitului și de timpul de picurare (figura 3); primul maxim este cu atît mai mare și mai ascuțit cu cît timpul de picurare este mai lung, în timp ce al doilea este cu atît mai mic și mai rotund, pînă ce dispare. Dacă în acest timp se urmărește cu microscopul circulația electrolitului, se observă că în timpul primului maxim circulația este în direcția bazei picăturii de

mercur (figura 4), iar la al doilea maxim circulaţia este în direcţie opusă, spre vîrful picăturii. (Asupra acestor două direcţii de mişcare a electrolitului a atras atenţia prima dată H. J. Antweiler [1]). Greutatea picăturii este mai mare în timpul circulaţiei electrolitului spre baza pică-

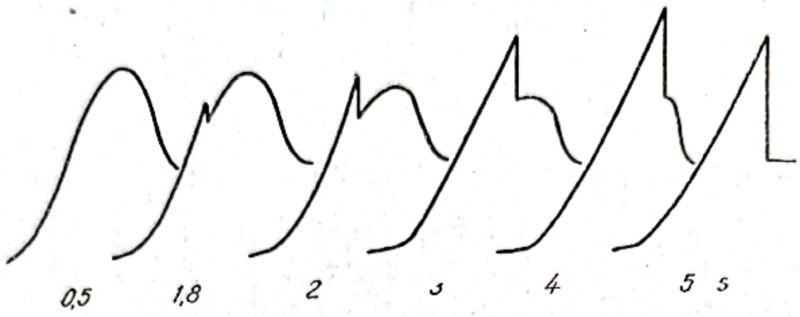


Fig. 3. — Influenţa timpului de picurare asupra maximelor.

turii decît spre vîrful ei. Deoarece greutatea picăturii de mercur indică tensiunea ei superficială, este clar, că prin schimbarea direcţiei de mişcare sau prin încetarea mişcării electrolitului, tensiunea superficială a mercurului se micşorează. Tendinţa este de a se căuta cauza micşorării tensiunii superficiale a mercurului în adsorbţia la interfaza mercur-soluţie, după legea adsorbţiei a lui Gibbs, conform căreia mărimea adsorbţiei Γ, depinde de variaţia tensiunii interfazei γ după relaţia

$$\Gamma = -\frac{C}{RT}\frac{d\gamma}{dC},$$

unde C este concentraţia substanţelor superficial active din soluţie. În acest caz adsorbţia este pozitivă şi $\frac{d\gamma}{dC}$ trebuie să fie negativ; deci, tensiunea interfazei în timpul adsorbţiei trebuie să se micşoreze. În concordanţă cu această lege poate fi explicată anomalia lui Kučera prin adsorbţia bruscă, care are loc la potenţialul constant al maximului anormal. Din observaţia microscopică se ştie că în timpul acestei micşorări, mişcarea de rotire a electrolitului în jurul picăturii încetează. Dacă mişcarea de rotire din soluţie este spre baza picăturii şi apoi mai departe spre vîrful ei (figura 4), baza electrodului picător este mereu spălată brusc, astfel

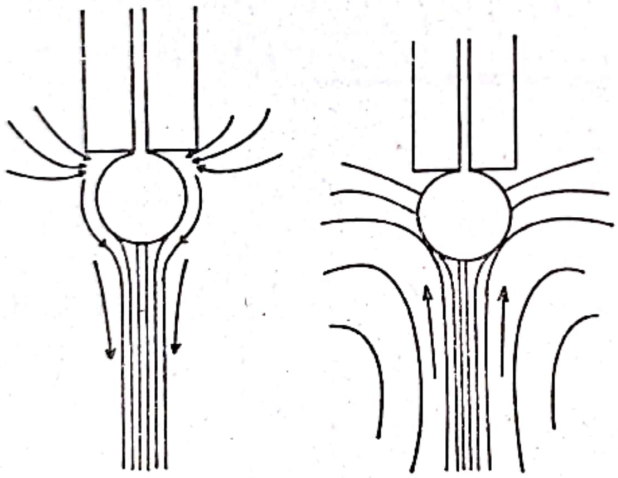


Fig. 4. — În stînga: circulaţia electrolitului în timpul maximului pozitiv. În dreapta: circulaţia electrolitului în timpul maximului negativ.

Scanned with OKEN Scanner

că pe electrod nu se poate forma stratul de adsorbție și tensiunea superficială a mercurului care depinde de condițiile din jurul bazei electrodului (greutatea picăturii este egală cu $2\pi r\gamma$, unde r este raza bazei) este cea mai mare. De îndată ce spălarea încetează, se produce adsorbția, din care motiv atît tensiunea superficială cît și greutatea picăturii se micșorează. Pot fi adsorbite fie urme de substanțe superficial active, fie produse de reducere a oxigenului, care sînt ioni de hidroxil sau molecule de peroxid de hidrogen.

Mai sus s-a menționat că tensiunea superficială a electrodului de mercur scade și în timpul primului maxim, adică la schimbarea sensului de circulație din soluție spre baza picăturii, la sensul de la vîrful picăturii spre bază. În timpul primului sens, baza picăturii este spălată mereu de electrolit curat, în timpul sensului invers circulă spre baza picăturii soluție, care conține deja produsele de reacție ale oxigenului amintite mai sus și care pot fi în parte adsorbite la baza picăturii. Din această cauză, în timpul acestui sens de circulație, tensiunea superficială a mercurului este scăzută. Dacă încetează și această circulație (de la vîrf spre bază) tensiunea superficială se micșorează apreciabil, ca urmare a unei adsorbții considerabile. Fenomenul descris, de scădere a tensiunii superficiale la un potențial constant, este rar; el apare numai la reducerea oxigenului și a fost descoperit de M. Dillinger [6] la reducerea cianurii de mercur.

Chiar dacă nu se urmăresc cauzele fenomenului de circulație a electrolitului, pentru explicarea anomaliei lui Kučera constatarea este suficientă, că la căderea maximului oxigenului trebuie să se ajungă prin adsorbție.

DOUĂ TIPURI DE MAXIME DE ROTIRE

Pînă în anul 1940 s-au cunoscut numai maximele cauzate de mișcarea de rotire din jurul electrodului, care, în electroliți diluați, iau forma discontinuă ascuțită. Mărirea concentrației electrolitului indiferent cauzează micșorarea acestor maxime, pînă la reducerea lor la mărimea curentului de difuziune. Mărirea înălțimii rezervorului de mercur nu are o influență deosebită asupra acestor maxime. În anul 1940 T. A. Krjukova [7] a descoperit însă, că se produce o creștere a curentului peste curentul de difuziune limită, atunci cînd concentrația electrolitului indiferent crește peste 0,5 N; ea se manifestă prin maxime plate la potențiale negative (figura 5) și crește foarte mult prin mărirea înălțimii coloanei de mercur. Cu ajutorul microscopului se poate observa că circulația din jurul picăturii în sensul spre vîrful ei, este mai lentă decît la maximele care apar în soluțiile diluate de electroliți. Prin micșorarea înălțimii rezervorului la valoarea

Scanned with OKEN Scanner

vitezei de scurgere sub 0,002 g Hg/s, maximul observat de T. A. Krjukova dispare şi mişcarea electrolitului încetează. Deoarece aceste maxime puţin proeminente se comportă în funcţie de concentraţia electrolitului şi a înălţimii coloanei de mercur de deasupra capilarei, în mod cu totul diferit decît maximele descrise anterior (de exemplu, a oxigenului

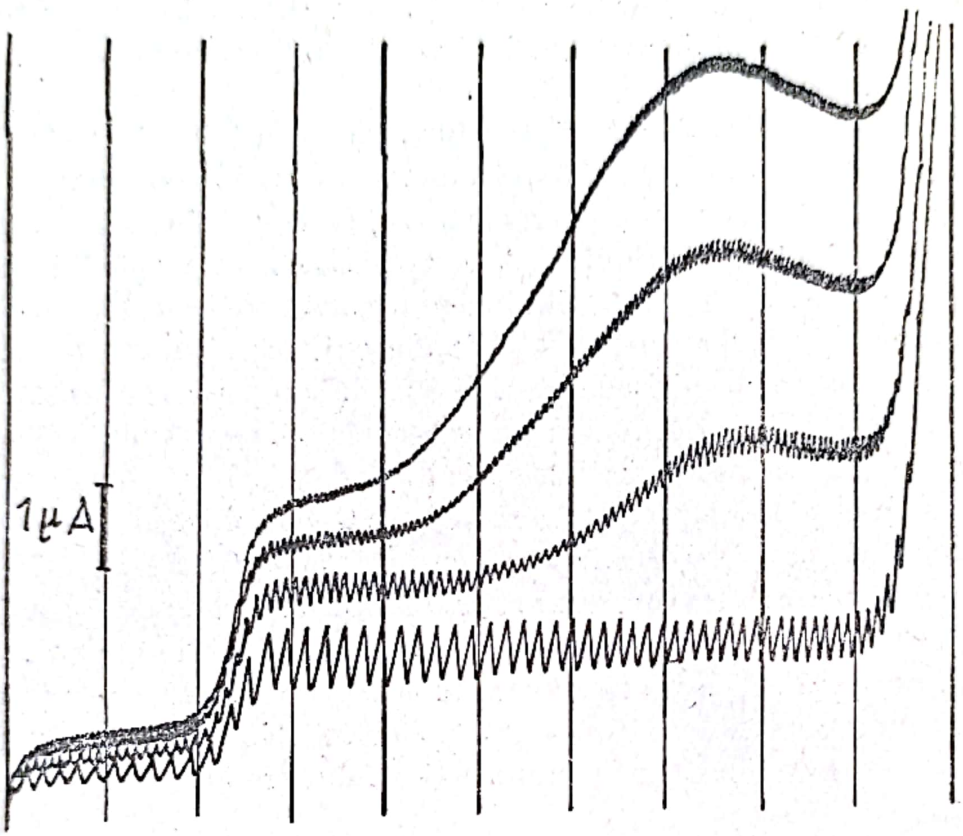


Fig. 5. — Maximul de tipul doi : Cd^{2+} 2.10^{-3} N în KCl 4,5 N (în atmosferă de azot). Dependenţa mărimii maximului faţă de înălţimea coloanei de mercur (h = 75 cm, 60 cm, 45 şi 30 cm) 200 mV/absc.

atmosferic), T. A. Krjukova le-a numit *maxime de tipul doi*. Atît maximele de primul tip cît şi cele de-al doilea au proprietatea comună, că pot fi reduse prin mici adaosuri (0,001—0,01%) de gelatină, gumă arabică, clei sau alţi coloizi.

Proprietăţile maximelor de rotire de primul tip. Cel mai cunoscut exemplu de maxim de rotire de primul tip este maximul oxigenului atmosferic, prezent în toate soluţiile care stau descoperite la aer şi care la temperatura camerei conţin 8 mg oxigen/l ceea ce înseamnă o concentraţie de 0,001 N. Cea mai mare înălţime pe care maximul o poate atinge, este în soluţii de concentraţie de circa 0,001 N ; el se poate reduce prin mărirea concentraţiei electrolitului la peste 0,01 N. În soluţia electroliţilor de concentraţie 0,1 N este redus complet. Dacă soluţia este saturată cu oxigen

sub presiunea atmosferică, deci de cinci ori mai mare decît presiunea parțială a oxigenului din aer, maximul oxigenului se mărește cam de cinci ori și este cel mai mare la o concentrație a electrolitului de aproximativ 0,005 N. În acid acetic, cel mai mare maxim este la concentrația de 0,01 N, deoarece are aceeași conductibilitate cu soluția de electrolit de concentrație 0,001 N.

Aproape toți depolarizanții, fie anorganici, fie organici, în prezența unui electrolit indiferent, în cazul că nu sînt electroliți, cum sînt oxigenul, nitro-benzenul, acidul fumaric sau și fără electrolit indiferent, ei înșiși dacă sînt conductibili, de exemplu soluțiile sărurilor de metale sau de alți hidroxizi (TlOH, $Ba(OH)_2$) dau maxime cauzate de mișcarea electrolitului; aceste maxime sînt puțin dependente de înălțimea rezervorului. De asemenea substanțele care se oxidează anodic și formează trepte anodice, ca acidul ascorbic, dau în prezența electroliților diluați, maxime anodice ascuțite. La fel și amalgamele metalelor mai puțin nobile, cum sînt cele de cadmiu și de zinc, prezintă la curenții anodici maxime, care sînt însoțite de mișcarea de rotire a electrolitului. Dintre toate, grupa maximelor care se formează la depunerea cationilor urmează anumite legi și se caracterizează prin așa-numita *polaritate*, cum se va arăta mai departe.

21.2 MAXIME POLARE

La reducerea maximelor prin diferiți electroliți s-a constatat că intervin cationii și anionii electrolitului adăugat, după potențialul la care apar maximele. Aici decide semnul potențialului raportat la zero electrocapilar (−0,56 V față de *ENC*). Maximele care se formează la potențiale mai negative decît este zero electrocapilar, sînt considerate negative, deoarece metalul se depune la interfaza încărcată negativ, sarcina negativă a stratului dublu al lui Helmholtz fiind în suprafața mercurului și cationii formînd stratul de difuziune a sarcinilor pozitive în imediata apropiere a suprafeței picăturii de mercur, din soluție. Aceste maxime pot fi reduse cu ușurință prin mici adaosuri de un electrolit format din cationi polivalenți și în cea mai mică măsură dacă electrolitul este format din cationi monovalenți sau bivalenți; reducerea maximelor negative nu depinde de valența anionului. Din contra, maximele pozitive nu sînt sensibile la valența cationilor și pot fi mai ușor reduse prin adaosuri de electrolit cu anioni bivalenți decît monovalenți.

N. V. Emelianova [8], J. Heyrovský și M. Dillinger [9] au găsit la o cercetare amănunțită, aceeași lege simplă după care se manifestă valența ionilor la precipitarea coloizilor liofili (regula lui Hardy și Schultz) și anume că la reducerea maximelor negative au acțiune numai

Scanned with OKEN Scanner

cationii care sînt cu atît mai activi cu cît valenţa lor este mai mare. Activitatea de reducere a maximelor se exprimă cel mai bine prin diluţia (V) la care adăugarea de ion reduce maximul iniţial la jumătate. Astfel, maximul care ia naştere la descărcarea ionilor de nichel din soluţia de $NiCl_2$ 0,005 N la — 1,0 V şi este deci negativ, se reduce la jumătate cu

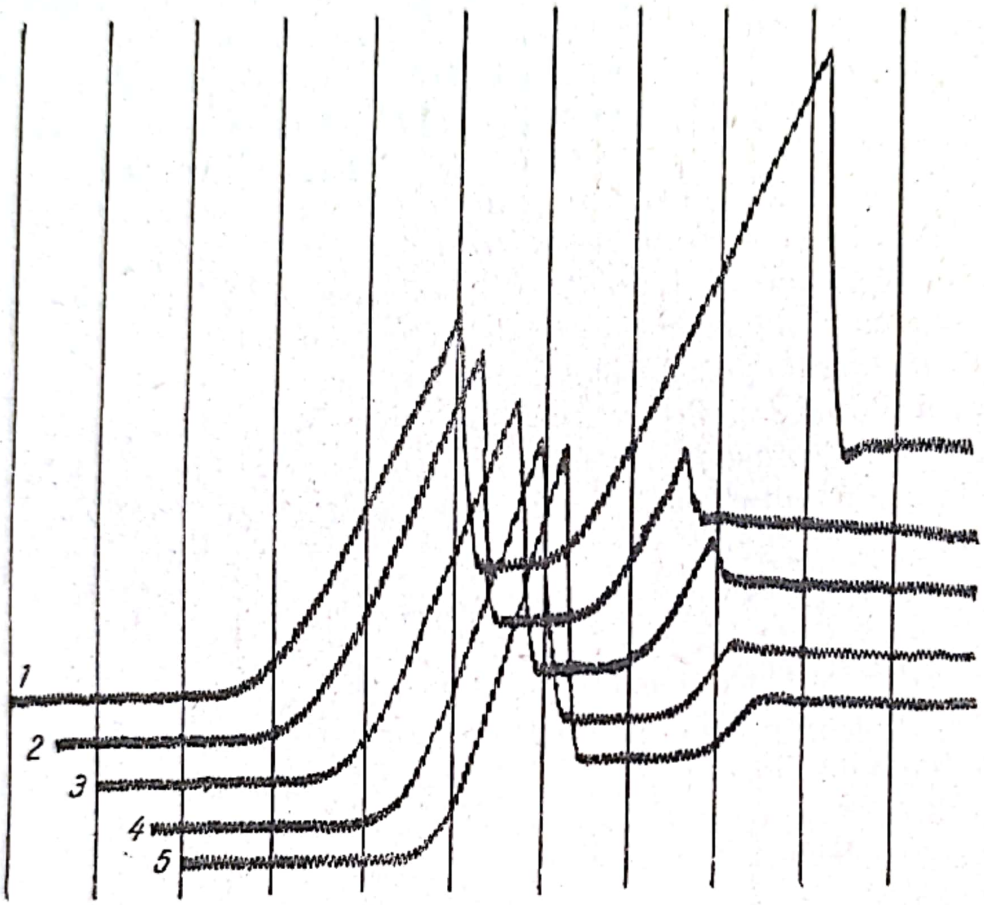


Fig. 6. — Frînarea maximului negativ de ionii Ba^{2+}. La 25 ml Tl^+ şi Ni^{2+} 0,005 N s-a adăugat 1, 2, pînă la 9 picături $BaCl_2$ 1 N. Sensibilitate 1/300; acumulator 4 V.

sărurile ionilor K^+, Ca^{2+} şi La^{3+}, în raportul de diluţie $V_{K^+} : V_{Ca^{2+}} : V_{La^{3+}}$ de 1 : 160 : 10 000 (exact ar trebui ca $1 : K : K^2$ să fie 1 : 100 : 10 000). Din contra, maximul pozitiv al taliului (la — 0,40 V) se reduce mai puţin cu anioni de azotat şi mult mai mult cu cei de hidroxizi şi sulfaţi; prezenţa cationilor bivalenţi şi trivalenţi nu influenţează reducerea acestor maxime, ci, dimpotrivă favorizează creşterea lor. Acţiunea contrară a ambelor tipuri de ioni asupra maximelor pozitive şi negative poate fi în cel mai bun mod demonstrată după modul de reducere în soluţia unui amestec a ambilor depolarizanţi, care dă ambele tipuri de maxime pe o singură curbă (figura 6). Soluţia de taliu şi de nichel în concentraţie de 0,005 N

TlCl și $NiCl_2$ dau două maxime egale, primul pozitiv, al doilea negativ, dintre care cel negativ se reduce ușor la adaosuri de clorură de bariu, pe cînd cel pozitiv crește puțin și devine mai drept.

Polaritatea maximelor pozitive și negative se manifestă și la adaosuri de coloranți și soluții coloide, conținînd particule cu sarcini diferite. Maximele pozitive sînt reduse de anionii coloranților, care au grupa colorantă în anion, așa cum se găsește la coloranții acizi (a acizilor slabi care scindează protoni); din contra, maximele negative se reduc ușor de cationii coloranților, care sînt de natură bazică și scindează cationii coloranți. Coloizii pozitivi care au macromoleculele încărcate pozitiv reprimă maximul negativ, pe cînd coloizii negativi acționează mai ales asupra maximelor pozitive. De exemplu, fucsina acidă (sarea de sodiu a derivatului sulfonic al fucsinei) reduce mai mult maximul pozitiv al taliului decît cel negativ al nichelului și prin adăugarea unei soluții 1% de coloid negativ în soluție de săpun se reduce foarte ușor maximul pozitiv, lăsînd maximul negativ al bariului aproape nemicșorat. Ionii simpli de cadmiu, Cd^{2+}, care se descarcă la potențialul electrocapilar zero, dau curenți de difuziune simpli, fără maxime. Aceasta se întîmplă numai în soluțiile, în care electrolitul de bază nu formează complecși cu ionii de Cd^{2+} și nu conțin ioni superficial activi, care ar deplasa curba electrocapilară. În prezența amoniacului sau a ionilor CN^-, care cu ionii de cadmiu formează complecși puternici, potențialul de depunere al cadmiului se deplasează spre valori mai negative, astfel încît maximul cadmiului este mai negativ. Polaritatea maximelor se poate schimba și prin deplasarea zeroului electrocapilar, de exemplu, prin adăugare de mici cantități de iod sau de ioni SCN^-. Prin aceasta pe curba cadmiului se formează maximul pozitiv, care poate fi redus prin adăugare de anioni adsorbtivi (figura 7).

Activitatea de reducere a maximelor manifestată de coloranți și, în general, de substanțe organice și de macromolecule, poate fi exprimată foarte bine prin diluția la care substanțele adsorbtive reduc maximul pînă la o anumită mărime, convențional la jumătate. De obicei se întrebuințează maximul oxigenului atmosferic, cu toate că sînt descrise cercetări cu maximul cuprului și al mercurului. Alegerea exprimării adsorbtivității prin reducerea maximului la jumătate ca fiind cea mai convenabilă, se poate explica astfel: dacă în soluție există numai oxigen și un electrolit indiferent, punctul maxim se atinge cînd viteza de circulație, ceea ce înseamnă furnizarea depolarizantului la suprafața electrodului, este egală cu viteza de îndepărtare a oxigenului, astfel încît să se producă polarizarea de concentrație. Prin adăugarea de substanțe adsorbtive, viteza de circulație se micșorează de la v la v' și se poate scrie că micșorarea, adică $v - v'$

este proporţională cu concentraţia substanţei care reduce maximele C' şi cu coeficientul ei de adsorbţie, ω; deci $v - v' = k\omega C'$. Pentru reducerea maximului la jumătate este valabilă relaţia

$$\frac{v}{v - v'} = 2 = \frac{k\,\omega\,C' + v'}{k\,\omega\,C'} = 1 + \frac{v'}{k\omega C'}$$

sau, dacă

$$\omega = \frac{v'}{kC'},$$

$$\frac{v}{2\,k\,C'} = \frac{k}{C'}.$$

Coeficientul de adsorbţie ω este, în acest caz, proporţional cu diluţia $\frac{1}{C'}$ la care substanţa ce reduce micşorează maximul la jumătate.

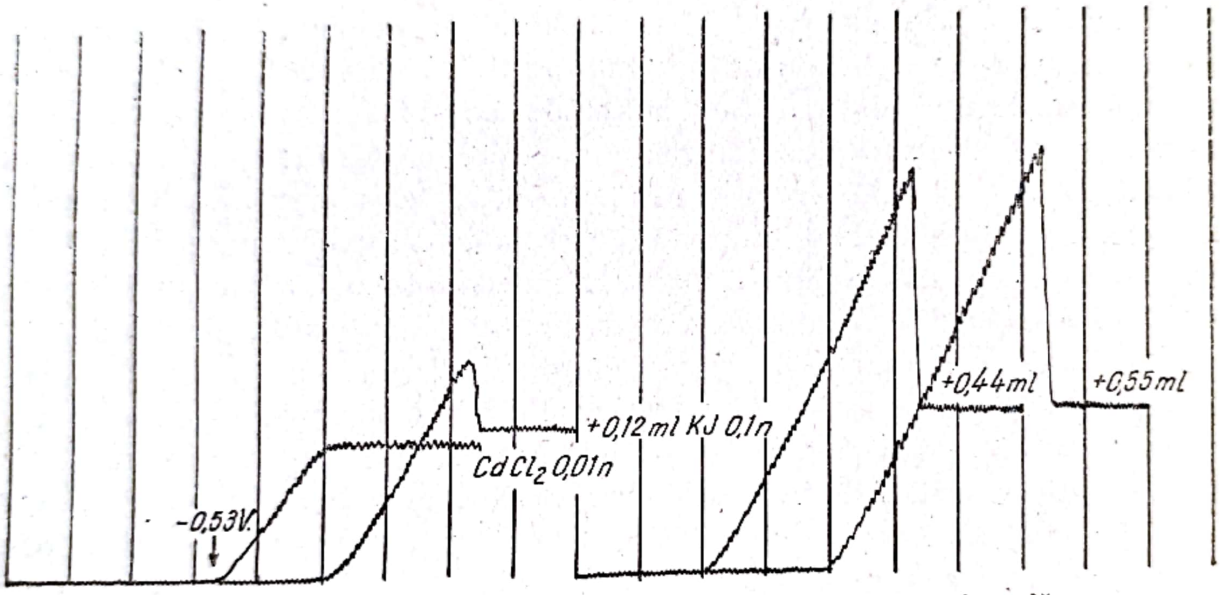


Fig. 7. — Apariţia maximului pozitiv la treapta de cadmiu prin adăugarea de iodură. La 30 ml $CdCl_2$ 0,01 N s-au adăugat 0,12, 0,44 şi 0,55 ml soluţie KJ 0,1 N. Acumulator 4 V.

B. Rayman [10], E. Hamamoto [11] şi J. Rasch [12] au cercetat în acest mod adsorbtivitatea la o serie de substanţe organice şi au obţinut rezultatele indicate din tabela 1 [2]*).

Din aceste rezultate reiese, în concordanţă cu alte studii asupra adsorbtivităţii, că omologii superiori au o mai mare putere de adsorbtivitate decît cei inferiori şi se observă că omologii superiori, dacă sînt depolarizanţi dau, de asemenea, un maxim mai mare. Depolarizanţii mai puţin solubili, de exemplu fucsina bazică, au o adsorbtivitate mai mare decît cei mai solubili, de exemplu fucsina acidă; de asemenea, acidul fumaric, puţin solubil, dă un maxim mai mare decît acidul maleic, mai solubil.

*) p. 172.

Tabela 1

Substanța	Diluția la care se micșorează maximul la 50%
Orange II	1 mol în $33 \cdot 10^4$ l
Tropaeolină	$26 \cdot 10^4$ l
Verde de metil	$25 \cdot 10^4$ l
Sulfat de atropină	$24 \cdot 10^4$ l
Albastru de metil	$20 \cdot 10^4$ l
Metiloranj	$20 \cdot 10^4$ l
Clorhidrat de chinină	$17 \cdot 10^4$ l
Clorhidrat de papaverină	$17 \cdot 10^4$ l
Roșu stacojiu de Biebrich Scharlach	$17 \cdot 10^4$ l
Fucsină bazică	$15 \cdot 10^4$ l
Roșu de alizarină	$14 \cdot 10^4$ l
Nitrat de strichnină	$13 \cdot 10^4$ l
Clorhidrat de morfină	$8 \cdot 10^4$ l
Pironina	$4 \cdot 10^4$ l
Fenolftaleina	$1{,}7 \cdot 10^4$ l
Fucsină acidă	$0{,}4 \cdot 10^4$ l
Acid valerianic	$0{,}0062 \cdot 10^4$ l
Acid butiric	$0{,}0017 \cdot 10^4$ l
Acid propionic	$0{,}0004 \cdot 10^4$ l
Acid formic	$0{,}0002 \cdot 10^4$ l

ALTE PROPRIETĂȚI ALE MAXIMULUI DE TIPUL I. HISTERESIS

Maximele discontinue manifestă fenomenul de histeresis în sensul că curba obținută la un potențial descrescînd (de la 2 V spre 0) are discontinuitatea la un potențial mai mic decît curba obținută la potențialul crescînd de la 0 la 2 V. Această discontinuitate este probabil cauzată de faptul că epuizarea depolarizantului, deci polarizarea de concentrație este transmisă de la picătură la picătură, din care cauză la mersul invers al polarografului, curentul de difuziune se prelungește către potențiale mai pozitive.

DOUĂ SENSURI DE CIRCULAȚIE ALE ELECTROLITULUI

În aliniatul despre cauzele anomaliei lui Kučera s-a amintit despre inversarea circulației din sensul de la vîrf spre bază, în sensul de la bază spre vîrf. Această schimbare a sensului circulației se întîmplă la reducerea oxigenului în soluții mai concentrate decît 0,001 N și la viteze de scurgere mai mari. La viteze mici de scurgere și în electroliți diluați circulația se îndreaptă de la vîrful și din jurul vîrfului capilarei spre baza picăturii. H. J. Antweiler, pe baza experiențelor sale, a tras concluzia că la maximele pozitive circulația este de la vîrf spre bază și la maximele negative are sensul invers (figura 4). Această regulă are însă multe excepții

în cazul maximelor pozitive, cînd sensul în timpul duratei picăturii se inversează adesea. Mai ales dacă concentraţia depolarizantului este peste 0,003 N, circulaţia nu are un sens stabil şi se îndreaptă mai mult spre mijlocul picăturii (spre *ecuatorul* ei). La concentraţii şi mai mari ale depolarizantului, circulaţia devine haotică, din care cauză picătura este agitată. În cazul maximelor de tipul II circulaţia nu este distinctă, dar totdeauna are sensul spre vîrful picăturii, niciodată spre baza ei.

APARIŢIA ŞI DISPARIŢIA BRUSCĂ

Un fenomen remarcabil la maximele de rotire este rapiditatea cu care, la un anumit potenţial, curentul creşte de la curentul de difuziune la un curent al mişcării de rotire, iar prin mişcare scade la curentul de difuziune. Aceste variaţii au loc pe o singură picătură şi pentru acest motiv cel mai bine este să se urmărească dependenţa curentului faţă de timp, aşazisele curbe $i-t$. Dependenţa curentului faţă de potenţial se manifestă pe întreaga curbă prin creşteri şi descreşteri discontinue. Curba $i-t$ a curentului de difuziune pe o singură picătură are forma parabolei $i = Kt^{1/6}$, pe cînd curba $i-t$ la maximul de rotire decurge după parabola $i = Kt^{1/3}$. Această relaţie a fost dedusă de către D. Ilkovič [13], care a presupus că în timpul circulaţiei electrolitului nu se produce polarizarea de concentraţie şi de aceea $i = \frac{E}{R}$, în timp ce rezistenţa R se schimbă în timpul unei picături cu $\frac{\rho}{4\pi r_p}$, în care ρ este rezistenţa specifică şi r_p este raza picăturii; cînd $r_p = k\sqrt[3]{mt}$ atunci $i = \frac{E}{\rho} km^{1/3} t^{1/3}$. Înălţimea maximului nu depinde deci de înălţimea rezervorului şi curba are forma menţionată $i = kt^{1/3}$. La reducerea maximului, curentul mişcării de rotire scade brusc de la înălţimea parabolei, $kt^{1/3}$, la parabola curentului de difuziune, $kt^{1/6}$, dar s-au găsit şi condiţiile cînd curentul de difuziune creşte brusc pînă la curentul maximului de rotire. R. Brdička [14] a găsit, că introducînd o rezistenţă de cîteva mii de ohmi în circuitul celulei electrolitice, la o anumită forţă electromotoare exterioară, la care este atins curentul de difuziune, se produce un salt la curentul maximului. Acest fenomen poate fi explicat prin faptul că prin introducerea rezistenţei în timpul creşterii curentului i, potenţialul picăturii E devine mai pozitiv ($E = \text{FEM} - iR$) pînă în domeniul unde ia naştere mişcarea de rotire. La acest salt reducerea maximului se produce între 10^{-4} şi 3.10^{-4} s. De asemenea, căderea la întreruperea mişcării de rotaţie este mai rapidă decît 3.10^{-4} s, cînd în jurul picăturii în soluţie se restabileşte liniştea,

ceea ce se poate observa ușor cu ajutorul microscopului. Dacă însă se amestecă soluția care conține în suspensie particule de cărbune, cu o baghetă, mișcarea electrolitului poate fi observată un timp destul de îndelungat.

MAXIMELE ANODICE ALE AMALGAMELOR

Cel mai mult studiat a fost maximul care apare pe curbele anodice intensitate-potențial ale amalgamului de cadmiu [15]. Cu ajutorul microscopului se poate ușor constata că acestea sînt maxime de rotire, la care sensul circulației nu este stabil; un moment este spre vîrful picăturii, un moment spre baza ei, sau chiar spre *ecuatorul* ei. Acest maxim ia naștere la interfaza pozitivă, din care cauză poate fi ușor redus de către anionii adsorbabili și rămîne neschimbat în exces de electrolit ce conține cationi polivalenți. O acțiune mult mai mare de reducere o au așa-numiții anioni electrocapilari activi de sulfocianat și iod. De exemplu în cazul unei soluții de Na_2SO_4 0,2 N, maximul anodic este de 0,002%, la amalgam de cadmiu este de 60%, în KI 0,002 N este de 8% și în KI 0,004% N este complet reprimat. Curbele $i-t$ urmărite la potențialele maximelor nu sînt însă parabole, dar au uneori chiar două maxime, ceea ce confirmă fenomenul de adsorbție de la electrod. Maximele amalgamelor, în comparație cu curentul de difuziune, nu sînt niciodată așa de înalte ca maximele de la reducerea cationilor; de obicei sînt cam de 100% mai mici, pe cînd maximele de la reducere sînt de cîteva ori, chiar mai mult decît de zece ori mai înalte decît curenții de difuziune, de exemplu la sărurile de mercur sau de argint [16].

Cu toate că sărurile de mercur la depuneri sînt însoțite de o circulație considerabilă și în consecință dau maxime neobișnuit de mari, totuși cînd se inversează curentul, adică electrodul picător se polarizează anodic, atunci circulația nu are loc și dacă se urmărește polarizarea catodic-anodică, la trecerea peste zeroul curentului, circulația electrolitului se oprește imediat. Dizolvarea mercurului nu este deci însoțită de mișcarea de rotire, cu toate că dizolvarea anodică a cadmiului sau a zincului este legată de o mișcare de rotire considerabilă. Nici la amalgamele de bismut, cupru și plumb, nu s-a putut observa mișcarea de rotire.

VITEZA CIRCULAȚIEI ELECTROLITULUI LA MAXIMELE DE TIPUL I

Pînă în prezent nu există o metodă exactă de măsurare a vitezei de circulație a electrolitului în jurul picăturii; greutatea constă în faptul că în timpul creșterii picăturii viteza variază după distanța stratului de elec-

Scanned with OKEN Scanner

trolit de la suprafaţa picăturii. Această viteză a fost apreciată de M. v. Stackelberg [17] după clişeul cinematografic, din deplasările particulelor suspendate la maximum 7 cm/s, iar de J. Dvořák [18] pentru alte cazuri la 2—3 cm/s. Ea poate fi măsurată destul de relativ după deviaţia unor plăci subţiri de sticlă (figura 8) metodă preconizată de M. Dillinger [19], care la electroliza unei soluţii de sare de mercur, întrebuinţînd capilara orizontală a lui Smolér, a obţinut deviaţii proporţionale cu forţa electromotoare.

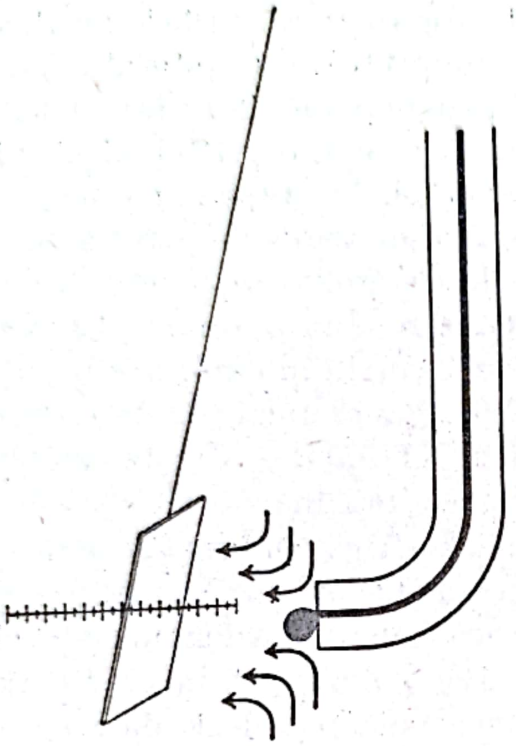


Fig. 8. — Măsurarea vitezei picăturii în timpul creşterii, după deviaţia unor plăci subţiri de sticlă.

ÎNCETAREA MIŞCĂRII DE ROTIRE LA PUNCTUL DE SOLIDIFICARE A MERCURULUI

Mişcarea electrolitului se întîlneşte numai la electrodul lichid, la electroliza cu electrodul de mercur sau de galiu lichid. A. N. Frumkin şi B. Bruns [20] au găsit că sub punctul de solidificare a mercurului (la — 40°C) electrolitul (în amoniac lichid) nu circulă, după cum nu circulă nici la electroliza în jurul electrozilor solizi. Dacă însă catodul este de platină sau este un fir de alt metal nobil în soluţie de sare de mercur, atunci în jurul stratului de mercur depus se produce o mişcare de rotire.

ALTE FENOMENE DE CIRCULAŢIE A ELECTROLITULUI DEASUPRA ELECTRODULUI DE MERCUR

Încă în anul 1903, înainte de a fi cunoscută circulaţia electrolitului la electrodul de mercur picător, aceasta a fost observată de către C. Christiansen [21] la picătura de mercur aşezată între doi electrozi de platină; în anul 1934 ea a fost observată de către A. N. Frumkin şi B. Bruns la suprafaţa electrodului de mercur, iar în anul 1935 de către W. Seidel [22]. Între anii 1922—1924 Sven Bodfors [23] a publicat observaţiile sale despre trecerea electrolitului din stratul catodic deasupra mercurului în contact cu el şi a numit acest fenomen *amino-osmoză*, deoarece

s-a manifestat cel mai mult în soluțiile aminelor (hidrazină sau hidroxilamină). El a mai observat că la valori foarte negative ale potențialului, suprafața mercurului pe pereții de sticlă se curbează și soluția pătrunde între suprafața mercurului și peretele de sticlă, pînă ajunge la marginea vasului. În acest timp, soluția de deasupra mercurului se mișcă.

ÎNTREBUINȚĂRILE PRACTICE ALE MAXIMELOR DE TIPUL I

Dintre toate fenomenele maximelor se pot întrebuința cu succes numai maximele de rotire de tipul I, deoarece pot fi ușor reduse prin adaosuri de mici cantități de substanțe superficial active, cum sînt substanțele adsorbtive ca: omologii superiori ai acizilor grași, mai ales săpunurile, alcoolii, compușii aromatici, terpenele, alcaloizii, soluțiile coloide, în primul rînd gelatina, guma arabică, agar-agarul, cleiul, tilozele (metil-celuloza). Substanțele menționate sînt adecvate pentru reducerea maximelor în soluțiile apoase. Apa distilată, mai ales dacă este purificată prin agitare cu suspensie de cărbune activ (norit, carborafin) dă cel mai mare maxim al oxigenului atmosferic în electrolit 0,001 N. Cu cît apa conține o cantitate mai mare de impurități de proveniență organică și suspensii, cu atît mai mult reduce maximul; în acest mod se poate determina gradul ei de puritate [24]. Chiar puritatea altor substanțe, de exemplu a rafinatelor [25], [26], poate fi ușor determinată după mărimea reducerii maximului de oxigen. La fel de ușor se pot deosebi probele de substanțe preparate prin fermentare de cele obținute sintetic, deoarece urmele substanțelor biologice, după fermentare, se manifestă totdeauna prin reducerea maximului (de exemplu la oțeturi sau la acidul citric). La cercetarea omogeneității uleiurilor minerale sau organice se întrebuințează ca dizolvant metanolul, ca substanță ce formează maxim sulfatul de cupru și ca electrolit acidul sulfuric [27]. La substanțele omoloage puțin solubile se poate calcula cu mare precizie greutatea lor moleculară [28], din acțiunea de reducere a maximului după o lege empirică. J. Ruszнák, J. Králik și K. Fukker [29] calculează cu o exactitate mai mare de 1%, după o dependență liniară, din greutatea moleculară a rodaminei (egală cu 478,5), greutatea moleculară a cinci coloranți bazici din acțiunea de reducere a maximului oxigenului atmosferic.

EXPLICAREA MAXIMULUI DE TIPUL I

Cînd s-a lămurit faptul că creșterea curentului în timpul maximelor este produsă de circulația electrolitului, teoreticienii au căutat să explice cauza acestei circulații. Prima explicație a fost dată de A. N. Frumkin

Scanned with OKEN Scanner

[30]; după el, datorită fenomenului de ecranare al capilarei, densitatea de circulaţie la baza picăturii este mai mică decît la vîrful ei şi de aceea potenţialul variază după distanţa de la bază la vîrf şi anume la curenţii catodici are la bază un potenţial mai pozitiv decît la vîrf. Din această cauză partea de curent care trece de la anod spre bază, întîmpină o rezistenţă mai mare decît partea de curent ce trece de la anod spre vîrful picăturii. Drept consecinţă, la potenţiale mai pozitive decît zero electrocapilar, la bază, potenţialul este mai pozitiv decît la vîrf, adică la bază densitatea de sarcini pozitive este mai mare decît la vîrf. De aici F r u m k i n deduce că în acest caz tensiunea superficială a mercurului la bază este mai mică decît la vîrf; de aceea mercurul se contractă de la bază spre vîrf şi antrenează stratul de soluţie aderată, producînd circulaţia de la bază spre vîrful picăturii. La potenţiale mai negative decît este zero electrocapilar, potenţialul vîrfului este mai negativ decît cel de la bază, adică densitatea sarcinilor negative este mai mare la vîrf decît la baza capilarei. De aceea, în acest caz, tensiunea superficială a mercurului la bază, este mai mare decît la vîrful picăturii şi mercurul se contractă spre baza picăturii, producînd circulaţia de la vîrf spre baza picăturii.

Această explicaţie este acceptată şi de H. J. A n t w e i l e r [1], M. v. S t a c k e l b e r g [31], [32]. J. H e y r o v s k ý atrage însă atenţia, că la observaţia microscopică a circulaţiei, suprafaţa crescîndă a picăturii de mercur este complet liniştită, ca atunci cînd electrolitul este în repaos şi cînd se produce schimbarea circulaţiei în sens invers; forma picăturii este mereu aceeaşi, o sferă perfectă, cu toate că la o circulaţie rapidă ar trebui să se producă o deformaţie, de exemplu la vîrf, dacă acolo este atras mercurul. M. v. S t a c k e l b e r g a calculat că la o viteză de 7 cm/s a circulaţiei mercurului la suprafaţa picăturii, ar trebui ca mercurul să se învîrtească în interiorul picăturii de 300 ori pe secundă. O asemenea rotaţie ar trebui să deformeze picătura, dacă nu chiar să o rupă. La o circulaţie bruscă a electrolitului, ca în cazul soluţiilor cu depolarizant în mare concentraţie, la o forţă electromotoare mare, picătura de mercur atîrnată la gura capilarei, este agitată direct prin circulaţie, ceea ce dovedeşte cel mai bine, că circulaţia mercurului în picătură nu poate fi motorul circulaţiei sau rotaţiei electrolitului. Variaţiile potenţialului de la suprafaţa picăturii, nu pot cauza o mişcare permanentă a suprafeţei mercurului, ci numai o deformare, o ascuţire (o mărire a curburii) acolo unde tensiunea superficială este mare şi o turtire, în locurile în care tensiunea superficială este mică (micşorarea curburii) cum se poate observa la picătura din cîmpul electric dintre doi electrozi plaţi, dacă în electrolit este prezentă o cantitate mică de substanţă, care împiedică circulaţia (gelatină). Circu-

Scanned with OKEN Scanner

lația însăși împiedică polarizarea picăturii la diferite potențiale, deoarece îndepărtează polarizarea de concentrație din soluție; circulația mercurului ar trebui să îndepărteze și polarizarea de concentrație a amalgamului, astfel că diferențele extreme ale potențialelor la suprafața picăturii, între bază și vîrf, ar putea fi numai foarte mici, mai mici decît de ordinul milivolților. Diferențe de potențiale atît de mici nu ar putea cauza rotația în picătura de mercur și rotirea considerabilă a soluției în jurul ei.

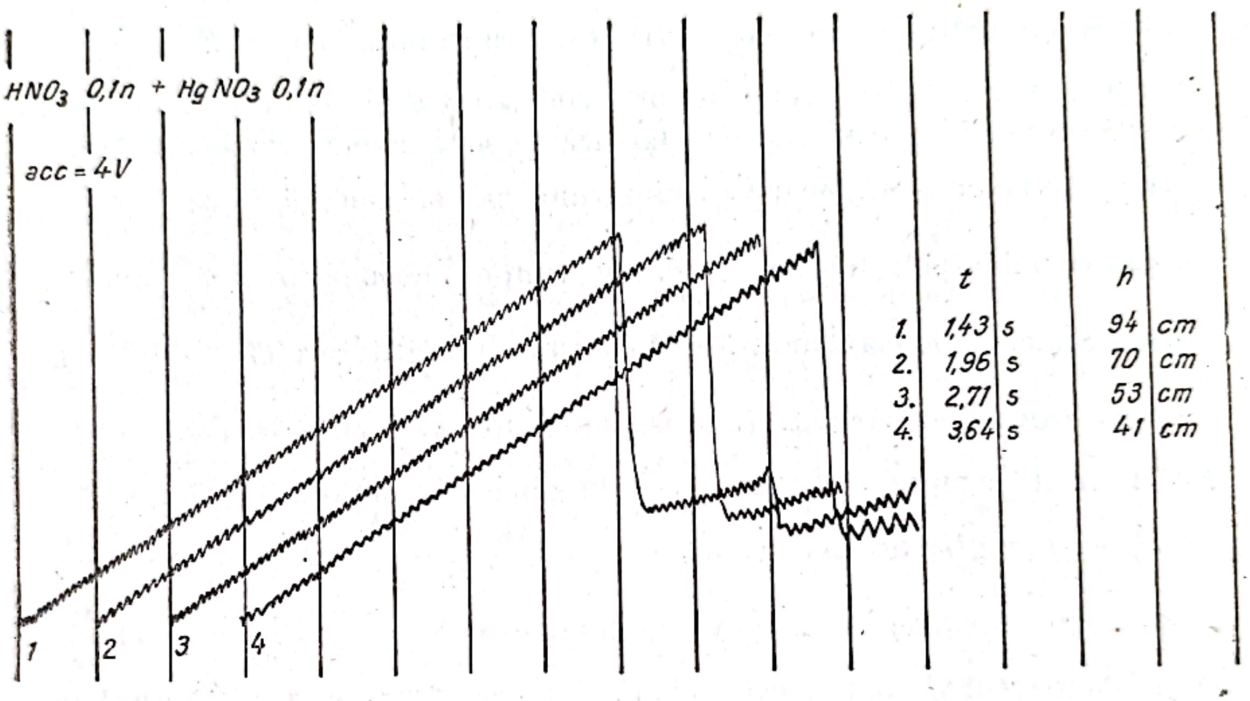


Fig. 9. — Maximul ionilor de mercur.

De altfel, posibilitatea polarizării de amalgamare și de concentrație poate fi înlăturată, dacă, drept electrolit se folosește soluția unei sări de mercur ($HgNO_3$) în acid azotic (spre a împiedica hidroliza). Atunci curentul trece prin acest electrolit, între picătura de mercur, catodul, și pătura de mercur de pe fundul vasului, anodul, exact după legea lui Ohm, fără semn de polarizare la electrozi (figura 9). În acest timp pînă la o forță electromotoare de 1,2 V se produce circulația moleculelor și greutatea picăturii în întreg acest interval este aceeași, cu toate că aici mărimea circulației și înălțimea curentului maxim este cea mai mare dintre toate cazurile maximelor de tipul I. Explicația, în acest caz, a apariției circulației datorită potențialelor diferite de la suprafața mercurului, ca urmare a polarizării la diferite densități de circulație, este imposibilă, deoarece spălarea continuă a suprafeței picăturii cu electrolit destul de concentrat, din care se descarcă numai mercur pe mercur, elimină orice polarizare, după cum

arată şi greutatea constantă a picăturilor la potenţialele cele mai variate. De aceea trebuie găsită o altă explicaţie pentru apariţia mişcării electrolitului în jurul picăturii. Ea a fost dată în anul 1936 de D. I l k o v i č [13] prin imaginarea atracţiei dintre dipoli şi perechile de ioni din soluţia electrolitului şi depolarizantului în cîmpul electric neomogen, care la trecerea curentului electric, se măreşte în soluţie în jurul electrodului picător. În cîmpul omogen forţa electrică a cîmpului E, exprimată prin căderea de potenţial în centimetri, este constantă, adică $E = \frac{dV}{dx} = k$. Într-un asemenea cîmp, liniile de forţă sînt paralele şi ionii liberi, încărcaţi cu sarcini pozitive şi negative, migrează în sens invers. Particulele dipolilor nu se pot mişca, deoarece asupra unui pol acţionează forţa $+ e\frac{dV}{dx}$ şi asupra celuilalt pol, forţa $- e\frac{dV}{dx}$. În cîmpul neomogen însă, unde în fiecare punct acţionează o altă forţă asupra unităţii sarcinii $e\frac{dV}{dx}$, $\frac{dV}{dx}$ nu este constant, ci o oarecare funcţie a distanţei de la electrod $\frac{dV}{dx} = f(x)$, astfel încît asupra dipolului de lungime l, acţionează forţa $S = e f(x) - e f(x+l)$; de aici rezultă $-\frac{S}{e\,l} = \frac{f(x+l) - f(x)}{l} = E' = f'(x) = \frac{d^2V}{dx^2}$. Forţa care acţionează asupra dipolului este $S = - e\,l\frac{dE}{dx} = - e\,l\frac{d^2V}{dx^2}$. Dacă momentul dipolului este notat prin μ, forţa care acţionează asupra dipolului în cîmpul neomogen este dată de produsul $\mu\frac{d^2V}{dx^2}$; această forţă este deci cea mai mare în locurile unde neomogeneitatea cîmpului este mai mare. După D. I l k o v i č, cea mai mare neomogeneitate a cîmpului electric este la suprafaţa electrodului picător. I l k o v i č nu a luat în considerare fenomenul de ecranare a cîmpului electric de către capilara de sticlă, ci a considerat electrodul picător ca o sferă mică aşezată în soluţie, astfel că neomogeneitatea sa s-a referit numai la părţile radiale ale curentului. Z. M a t y á š [33] a calculat neomogeneitatea cîmpului ţinînd seamă de fenomenul de ecranare de către capilară şi a găsit o neomogeneitate tangenţială considerabilă; aceasta este forţa cîmpului în sensul paralel cu suprafaţa picăturii. Nici unul dintre autori nu a luat în considerare influenţa mare asupra cîmpului din jurul picăturii, pe care o cauzează modificarea sarcinii stratului dublu a sferei lui Helmholtz, datorită diferitei densităţi a circulaţiei din jurul picăturii. Cel mai neomogen cîmp ar trebui deci să fie în locurile unde

Scanned with OKEN Scanner

densitatea de sarcini este cea mai mare și acolo să fie atras electrolitul. Această prezentare corespunde și explicației variației tensiunii superficiale, deoarece acolo unde densitatea de sarcini este cea mai mare, tensiunea superficială este cea mai mică. În acest caz, interfaza este atrasă de locurile cu tensiunea superficială cea mai mare, adică electrolitul circulă în soluție spre locul cu tensiunea superficială cea mai mică și de acolo este împins la suprafața picăturii spre locurile cu tensiunea superficială cea mai mare.

DOUĂ CIRCULAȚII SIMULTANE SPRE ELECTRODUL PICĂTOR

În soluțiile depolarizanților mai concentrați, ce conțin un electrolit și mai concentrat, de exemplu $HgNO_3$ 0,1 N, KNO_3 2 N, acidulate cu acid azotic, în jurul electrodului picător, se poate observa alături de circulația intensă, din profunzimea electrolitului în sensul spre baza picăturii și o circulație distinctă, spre vîrful picăturii. Această a doua circulație apare la microscop ca o circulație de tipul II a lui T. A. Krjukova; manifestarea ei în soluție de electrolit concentrat și la mărirea înălțimii rezervorului de mercur dovedește că aparține acestui fenomen.

EXPLICAȚIA MAXIMULUI DE TIPUL II

Prin înțelegerea salturilor circulației din soluție de la sensul spre bază la sensul spre vîrful picăturii este necesar să se amintească explicația lui T. A. Krjukova [7] în ce privește maximul de tipul II, care este, în general, acceptată. Drept cauză se consideră circulația din picătura de mercur produsă de mărirea vitezei de scurgere m. Cînd aceasta întrece valoarea de 2 mg/s, se manifestă acțiunea circulației inverse în picătură (figura 10), prin care se retrage soluția de la vîrf și se îndreaptă spre bază. De aceea, această circulație și deci și curentul, depind de înălțimea rezervorului de mercur h ($m = kh$). Această explicație consideră că are loc aderarea soluției de mercur, care este de obicei mică, deoarece soluția apoasă nu aderă și nu udă mercurul. Sînt cunoscute și cazurile (P. Valenta [34]) în care mercurul curgător din capilara oblică cînd trece prin soluție nu o antrenează de loc cu el, ci iese uscat din soluție. Kučera, în comunicarea sa inițială despre electrodul picător, a determinat aderarea A a soluțiilor apoase la mercur după Volkmann prin relația: $2A = \gamma_1 +$

$\gamma_2 - \gamma_{1,2}$, în care prin γ_1 s-a notat tensiunea superficială a vaporilor de mercur, prin γ_2 tensiunea superficială a vaporilor de soluţie apoasă şi prin $\gamma_{1,2}$ tensiunea interfacială mercur-soluţie apoasă, mercurul fiind neîncărcat, adică la potenţialul maxim al parabolei electrocapilare. El a observat că în soluţiile diluate, aderenţa la mercur este mică, însă în electroliţi cu concentraţii mai mari de 0,5 N, ea creşte considerabil şi deci, circulaţia mercurului în picătură la viteze mari de scurgere produce antrenarea soluţiei şi mişcarea de rotire, care se observă la microscop (figura 10).

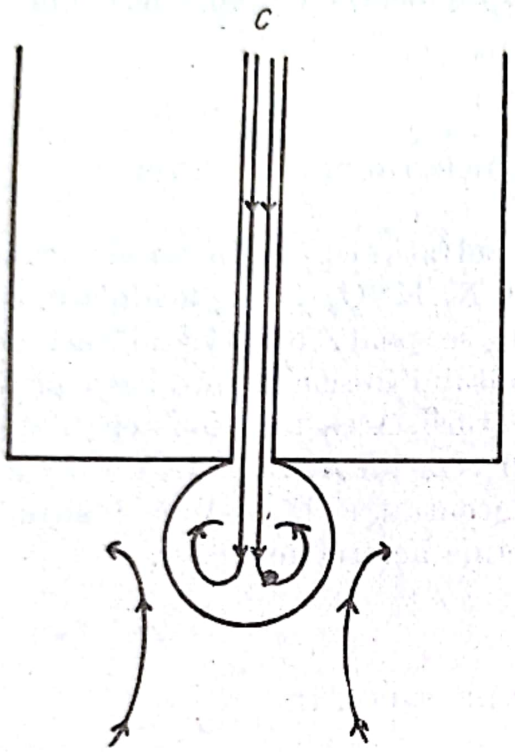


Fig. 10. — Circulaţia mercurului în picătură.

CONSECINŢELE APARIŢIEI ŞI EXISTENŢEI SIMULTANE A CIRCULAŢIEI MAXIMULUI DE TIPUL I ŞI DE TIPUL II

Deoarece se consideră că în soluţiile mai concentrate ale depolarizantului şi ale electrolitului indiferent apar în acelaşi timp circulaţii ce caracterizează maximul de tipul I (spre bază) şi de tipul II (spre vîrf) nu se mai poate explica maximul de tipul I prin circulaţia mercurului de la bază spre vîrf, iar maximul de tipul II, prin circulaţia mercurului, de la vîrf spre bază, deoarece mercurul nu poate circula în sensuri contrare. Au fost deja menţionate obiecţiunile împotriva circulaţiei mercurului cauzate de diferenţele de potenţial şi de tensiunea superficială, mai ales la picătura nepolarizată în prezenţa sărurilor de mercur. J. Heyrovský acceptă explicaţia apariţiei maximului ca fiind datorită mişcării mercurului numai la maximul de tipul II, cînd circulaţia mercurului este cauzată de viteza de scurgere foarte mare, dar nu acceptă explicaţia că diferenţa tensiunii superficiale ar putea cauza circulaţia rapidă a mercurului şi că mercurul ar antrena soluţia electroliţilor foarte diluaţi, a căror aderenţă faţă de mercur este neînsemnată. Pentru maximul de tipul I este valabilă numai explicaţia atragerii soluţiei către cîmpurile electrice cu cea mai mare neomogeneitate la suprafaţa electrodului de mercur, adică la locul cu densitatea de sarcini cea mai mare.

Scanned with OKEN Scanner

CREȘTEREA AUTOCATALITICĂ ȘI DISPARIȚIA MAXIMULUI DE TIPUL I

După D. Ilkovič, neomogeneitatea cîmpului electric este caracterizată prin diferite căderi de potențial în apropierea electrodului; pentru a determina această neomogeneitate, se consideră că în soluție există un tubușor de aceeași dimensiune în direcția perpendiculară pe suprafața electrodului și se exprimă intensitatea curentului care îl străbate atît la electrod (i_1) cît și la capătul cel mai depărtat (i_2). Diferența dintre aceste valori, înmulțită cu rezistența electrolitului R, dă căderea de potențial în tubușor $(i_1 - i_2)R$. Ca urmare a curburii electrodului picător, liniile de curent converg la suprafața electrodului, deoarece densitatea curentului în direcția suprafeței crește. Dacă liniile de curent în tubușor ar fi complet paralele, cîmpul ar fi omogen; apropierea liniilor de curent înseamnă neomogeneitatea cîmpului. Dacă în cîmpul neomogen începe reducerea de depolarizant, densitatea circulației i_1 se mărește și prin aceasta crește căderea de potențial, i_1R, care atrage electrolitul cu depolarizantul spre electrod; astfel curentul crește mai departe și mărește neomogeneitatea cîmpului. Această acțiune cumulativă are ca urmare creșterea rapidă a curentului și circulația electrolitului după mecanismul menționat poate fi considerată autocatalitică. Tot așa, dacă se micșorează cu puțin densitatea de circulație la un oarecare loc al electrodului, căderea de potențial i_1R, care în acest loc împinge electrolitul cu depolarizantul spre electrod, scade; aducerea de depolarizant se limitează, astfel încît i_1 scade mai departe pînă la curentul de difuziune. În timpul curentului de difuziune i_d, densitatea circulației la suprafața electrodului este aceeași și căderea de potențial constantă este dată de produsul $i_d R$, deci cîmpul este omogen; în el nu este posibilă mișcarea dipolilor și a perechilor de ioni ai electrolitului. Polarizarea de concentrație deci, suprimă îndată circulația de la suprafața electrodului. D. Ilkovič a considerat pentru explicarea maximului numai neomogeneitatea cîmpului care se mărește în soluție în jurul electrodului picător de mici dimensiuni și a atribuit curentului de încărcare, efectul principal la apariția neomogeneității.

Circulația electroliților se întîlnește însă și la suprafețele mari, stabile, de mercur, fapt observat și descris de C. Christiansen și Sven Bodfors. Este demn de remarcat faptul că o asemenea circulație pătrunde între mercur și peretele vasului, unde, ca urmare a depresiunii capilare, curbura suprafeței este cea mai mare și deci îngrămădirea liniilor de curent, adică cîmpul, cel mai neomogen din timpul electrolizei. La electrozii de mercur stabili nu există curent de încărcare.

Scanned with OKEN Scanner

Desigur că nu trebuie luat în considerare curentul de încărcare la explicarea fenomenului circulaţiei la electrozii din metal lichid. După principiul autocatalitic al creşterii curentului, este suficient numai un mic domeniu de neomogeneitate la suprafaţa electrodului pentru ca circulaţia să crească pînă la proporţii mari.

IMPOSIBILITATEA CIRCULAŢIEI LA ELECTROZII SOLIZI

Circulaţia electrolitului nu se întîlneşte la electrozii solizi, după cum au demonstrat în modul cel mai convingător A. N. Frumkin şi B. Bruns; ei au lăsat să se solidifice electrodul de mercur şi astfel mişcarea de rotire a încetat imediat. După consideraţiile asupra liniilor de curent care se apropie unele de altele cînd intră radial în electrod, ar trebui ca electrolitul să fie atras la fel spre suprafaţă de exemplu, la electrodul rotund de argint, care are proprietăţi electrolitice asemănătoare cu mercurul. Metalele solide au însă structura solidă, de reţea cristalină. La eliminarea ionilor de argint, cationii şi electronii se aranjează în reţea, iar dipolii lor se împotrivesc căderii de potenţial în soluţie şi neutralizează neomogeneitatea ei, astfel că în imediata apropiere a suprafeţei, cîmpul electric este omogen. Mercurul lichid, dimpotrivă, nu formează reţea şi moleculele lui ca şi perechile de ioni alunecă haotic unele peste altele şi se descompun la suprafaţa mercurului fără a neutraliza prin aceasta cîmpul electric.

BIBLIOGRAFIE

1. H. J. Antweiler, Z. Elektrochem., *43*, 596 (1937); *44*, 719 (1938).
2. J. Heyrovský, *Polarographie*, Springer, Viena, 1941.
3. R. Brdička, Z. Elektrochemie, *48*, 278 (1942); Collection, *12*, 522 (1947).
4. J. Heyrovský, R. Šimůnek, Philos. Mag., *7*, 951 (1929).
5. E. Varasova, Collection, *2*, 8 (1930).
6. M. Dillinger, Collection, *1*, 638 (1929).
7. T. A. Krjukova, Zav. lab., *9*, 691 (1940).
8. N. V. Emelianova, J. Heyrovský, Trans. Faraday Soc., 24, 257 (1958).
9. J. Heyrovský, M. Dillinger, Collection, *2*, 626 (1930).
10. B. Raýman, Collection, *3*, 314 (1931).
11. E. Hamamoto, Collection, *5*, 427 (1933).
12. J. Rasch, Collection, *1*, 560 (1929).
13. D. Ilkovič, Collection, *8*, 13 (1936).
14. R. Brdička, Collection, *8*, 419 (1936).
15. J. Heyrovský, M. Kalousek, Collection, *11*, 464 (1939).
16. E. B. Sanigar, Rec. trav. chim., *44*, 549 (1925).

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOTECA REGIONALĂ IAȘI

17. M. VON STACKELBERG, Z. Elektrochem., *45*, 466 (1939), Fortschritte chem. Forsch., *2*, 229 (1951).
18. J. DVOŘÁK, Sbornik I. mezinár. polar. sjezdu **III**, 1951, 418.
19. M. DILLINGER, Chem. Zvesti, *10*, 483 (1956); *11*, 693 (1957).
20. A. N. FRUMKIN, B. BRUNS, Acta Physicochim. U.R.S.S., *1*, 232 (1934).
21. C. CHRISTIANSEN, Ann. Physik, *11*, 1072 (1903).
22. W. SEIDEL, Z. angew. Chem., *48*, 463 (1935).
23. S. BODFORS, Z. physik. Chem., *101*, 117 (1922).
24. K. SCHWARZ, Z. anal. Chem., *115*, 161 (1939).
25. K. ŠANDERA, B. ZIMMERMANN, Listy Cukrovarnické, *47*, 377 (1929).
26. J. VAVRUCH, *Polarografická maxima v theorii a praxi. SPICH*, Praga, 1949; Collection, *15*, 217 (1950).
27. B. A. GOSMAN, J. HEYROVSKÝ, Trans. electrochem. Soc., *59*, 249 (1931).
28. P. ZUMAN, Chem. Listy, *48*, 1020 (1954); Collection, *20*, 883 (1955).
29. J. RUŠZNÁK, J. KRÁLIK, K. FUKKER, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *9*, 49, 58 (1956).
30. A. N. FRUMKIN, V. S. BAGOCKIJ, Z. A. JOFA, B. N. KABANOV, *Kinetika elektrodnych procesov*, Izd. Moskov. univ. g., 1952.
31. M. VON STACKELBERG, Z. Elektrochem., *45*, 466, (1939).
32. — Fortschritte chem. Forsch., *2*, 229 (1951).
33. Z. MATYÁŠ, Věstník Král. čes. Spol. Nauk, Tř. mat. přírodovědecká, **XXX** (1944).
34. P. VALENTA, Chem. Listy, *45*. 249 (1951); Collection, *16*, 239 (1951).

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL XXII

POLAROGRAFIEREA ÎN MEDIUL NEAPOS

Studiul comportării substanţelor din punct de vedere polarografic nu este redus numai la studiul lor în mediu apos. Numărul mare al substanţelor organice insolubile în apă au determinat căutarea dizolvanţilor potriviţi pentru determinarea lor polarografică. O serie de lucrări, mai ales cele mai vechi, au tratat numai partea practică, adică găsirea dizolvanţilor potriviţi, eventual a unui amestec de dizolvanţi sau a unui amestec al lor cu apa, în care substanţa studiată să dea trepte bune pentru determinarea cantitativă.

Soluţiile neapoase influenţează mai ales mărimea curenţilor de difuziune, uneori forma curbelor şi valoarea potenţialului jumătăţii de treaptă. Aceste influenţe sînt condiţionate în primul rînd de variaţia raportului de solvatare şi al coeficienţilor de difuziune.

Întrebuinţarea dizolvanţilor neapoşi favorizează de asemenea, găsirea condiţiilor pentru dezvoltarea bună a treptelor a acelor substanţe, care în apă dau curbe a căror curent limită este puţin dezvoltat (de exemplu Ca^{2+} şi Mg^{2+} dau în aceto-nitril trepte ce pot fi măsurate bine, spre deosebire de treptele lor în soluţii apoase).

În ultimul timp se acordă deosebită importanţă studiului teoretic al substanţelor în mediu neapos, de exemplu, determinarea coeficienţilor de difuziune, a potenţialelor normale, a reversibilităţii fenomenelor electrodice, a echilibrelor complecşilor etc.

O vedere generală asupra comportării polarografice în mediul neapos a fost dată nu de mult de V. Gutmann şi G. Schöber [1]. În lucrarea de faţă se va face numai o trecere în revistă a celor mai importante rezultate.

O problemă importantă pentru acest gen de cercetare este alegerea potenţialului de referinţă. Deseori sînt date potenţialele curbelor polaro-

Scanned with OKEN Scanner

grafice față de potențialul mercurului de pe fundul vasului; în acest caz, potențialul depinde de compoziția soluției. De cele mai multe ori se întrebuințează ca electrod de referință, un electrod în soluție apoasă, de exemplu electrodul saturat de calomel; în acest caz valorile potențialelor jumătăților de trepte cuprind valoarea potențialului de difuziune a ionilor electrolitului indiferent la limita celor două medii. Această valoare este însă constantă pentru depolarizanții studiați, deoarece valoarea potențialului de difuziune este dată de concentrația mare a electrolitului indiferent. Pentru obținerea valorilor potențialelor jumătăților de trepte măsurate fără potențialul de difuziune, determinările se fac prin metoda propusă de V. A. Pleskov [2]. Acest autor consideră că ionul Rb^+ este nesolvatat în toate mediile. Deoarece treapta ionilor de rubidiu nu este bine dezvoltată, A. A. Vlček [3] a întrebuințat pentru acest scop potențialul jumătății de treaptă a ionilor de potasiu, la care, de asemenea, este considerată o mică solvatare.

Pentru mulți dizolvanți este necesar să se găsească electroliți indiferenți potriviți, îndeajuns de solubili, deoarece unele săruri întrebuințate de obicei în polarografie, sînt puțin solubile în dizolvanții dați.

CÎȚIVA DIZOLVANȚI MAI DES ÎNTREBUINȚAȚI

Dizolvanții cei mai des întrebuințați sînt *alcoolii* (etanolul, metanolul) și amestecul lor cu apa. Curenții de difuziune sînt mai mici decît în apă, după cum s-a arătat la treptele ionilor metalelor alcaline [4], [5] în etanol. A. A. Vlček [6] a reușit să obțină treptele anodice ale metalelor alcaline în etanol absolut. În acest mediu amalgamele metalelor alcaline sînt slabe, astfel încît pot fi obținute trepte redox de tipul ion—amalgam de metal alcalin. Aceasta este cea mai importantă dovadă despre comportarea reversibilă a metalelor alcaline la electrodul de mercur picător.

Amestecurile de etanol, eventual de metanol cu benzenul sau cu apa, în care o mare parte a substanțelor organice se dizolvă, permite cercetarea polarografică a acestor substanțe.

Primul care a atras atenția asupra posibilității studiului polarografic în *acid acetic* a fost D. Mac Gillavry [7]. G. B. Bachmann și M. J. Astle [8] au făcut studii mai profunde în acid acetic anhidru. Ca electrolit indiferent este potrivit acetatul de amoniu. Valorile negative ale potențialelor sînt limitate de eliminarea hidrogenului la —1,7 V, ceea ce face imposibilă determinarea, de exemplu, a Al^{3+} sau a Cr^{3+}. Mediul de acid acetic glacial a servit pentru determinarea comportării

polarografice a chinonelor [9]—[11], derivaţilor antrachinonici [12] şi a antronului [13]. Nu de mult, J. Čihalík şi J. Šimek [14],[15] au publicat un studiu profund asupra corespunderii unor electroliţi indiferenţi şi a substanţelor superficial active şi au cercetat comportarea ionilor de taliu, cadmiu, cupru, uraniu şi paladiu, cu privire la întrebuinţarea lor analitică.

În *acid formic* [16] potenţialele jumătăţilor de trepte ale cationilor sînt mai pozitive decît în apă şi maximele de tipul I sînt în mare măsură reduse de moleculele acidului formic, prezent ca monomer, care sînt superficial active.

Rezultate demne de remarcat pot fi obţinute în *amoniac lichid* [17], [18], [19], [20], la — 36°C (temperatura a fost menţinută constantă la $\pm$ 0,2°C). Metalele alcaline se elimină reversibil şi curenţii limită se conduc după ecuaţia lui D. Ilkovič [17]. Potenţialele jumătăţilor de trepte, calculate din potenţialele normale de V. A. Pleskov [21] corespund potenţialelor jumătăţilor de trepte găsite experimental. Ionii Hg^{+} în amoniac lichid sînt nestabili. Ionii Hg^{2+} se reduc reversibil la Hg, astfel încît electrodul Hg/Hg^{2+} se comportă reversibil. Potenţialul stratului de mercur de pe fundul vasului, care serveşte drept anod, nu depinde de concentraţia azotaţilor, clorurilor sau iodurilor, ci numai de concentraţia ionilor Hg^{2+}. Deoarece potenţialul stratului de mercur de la fundul vasului nu depinde de concentraţia ionilor de amoniu, se poate conclude, că nu se formează ionii de Hg NH_2^+ sau se formează numai în cantitate foarte mică. Pentru compararea valorilor potenţialelor jumătăţilor de trepte a servit potenţialul jumătăţii de treaptă a taliului, luat drept standard. La experienţele practice nu este necesară adăugarea unei sări de Hg^{2+}, ci numai repetarea polarogramei de două pînă la trei ori, în care timp o cantitate mică de ioni Hg^{2+} se solubilizează: aceştia determină apoi potenţialul anodului.

După cum a arătat Kraus în anul 1913, în amoniacul lichid pot exista electroni. H. A. Laitinen şi C. J. Nyman [17], [18] de asemenea sînt de părere că electrodul de mercur picător trimite electroni în soluţie, adică acţionează ca *electrod electronic*, dacă cationul electrolitului indiferent este ireductibil.

Dintre alţi dizolvanţi încercaţi, pare a fi foarte potrivit *aceto nitrilul* [22], [23], [24], [25]. Energia de solvatare a multor cationi şi anioni este mai mică decît în apă. Din această cauză majoritatea cationilor se reduc la potenţiale mai pozitive decît în apă. În acest mediu se pot atinge, de asemenea, potenţiale mai negative (pînă la —2,8V) decît în apă; aşa pot fi obţinute treptele ionilor Ca^{2+} şi Mg^{2+} bine dezvoltate.

Scanned with OKEN Scanner

Potențialele jumătăților de trepte a cationilor în aceto-nitril sînt în ordinea următoare: Li, Rb, K, Na, NH_4, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, în timp ce în apă, ordinea lor este: Li, Ca, K, Na, Sr, Rb, Ba, Zn, Cd (în ambele cazuri de la valorile mai negative spre cele mai pozitive). În afară de depolarizanții anorganici, S. Wawzonek și colaboratorii [23] au studiat comportarea polarografică a olefinelor și a hidrocarburilor aromatice și au descris treptele lor de reducere.

De asemenea, *etilen-diamina* [26], [27], în care se dizolvă o serie de săruri, este potrivită pentru studiul polarografic. Atîta timp cît procesul electrodic este reversibil, se poate aprecia din diferența potențialelor jumătăților de trepte a cationilor din mediu apos și a celor din mediu de etilen-diamină, mărimea constantei de echilibru [26] corespunzătoare complexului etilen-diaminei din apă.

Comportarea polarografică a unor cationi și a oxigenului în mediu de *etilen-glicol* a fost studiată de C. H. R. Gentry [28], care a obținut trepte bine măsurabile cu potențialele jumătăților de trepte aproape în concordanță cu cele din mediul apos.

Dintre alți dizolvanți au fost încercați: *acetona* [29], *anilina* [30], [31], *butanolul* [32], *clorura de benzoil* [33], *dimetil-formamida* [23], [34], *formamida* [35], [36], *eter-glicol-monoetilic* [37] (cellosolve), *hidrazina* [38], *acidul sulfuric* [39], *morfolina* [40] și *piridina* [41].

Electrodul de mercur picător a fost întrebuințat de N. H. Nachtrieb și M. Steinberg [42] chiar la studiul polarografic al sărurilor topite la 125 $\pm$ 0,5°C. Treptele pentru Ni, Cu, Bi corespund ecuației lui Ilkovič.

BIBLIOGRAFIE

1. V. Gutmann, G. Schöber, Angew. Chem., *70*, 98 (1958).
2. V. A. Pleskov, J. Fiz. Chim., *22*, 351 (1948).
3. A.A. Vlček, Chem. Listy, *48*, 1863 (1954); Collection, *20*, 988 (1955).
4. E. S. Perachio, V.V. Meloche, J. Am. Chem. Soc., *60*, 1770 (1938).
5. I. Zlotowski, I.M. Kolthoff, J.Am. Chem., Soc., *64*, 1297 (1942).
6. A.A. Vlček, Chem. Listy, *48*, 1485 (1954); Collection, *20*, 413 (1955).
7. D. Mac Gillavry, Trans. Faraday Soc., *32*, 1447 (1936).
8. G.B. Bachmann, M.J. Astle, J. Am. Chem. Soc., *64*, 1303, 2177 (1942).
9. E. Hála, Chem. Obzor, *23*, 145 (1948).
10. T. Isshiki, I. K. Tada, Pharm. Bull. Japan, *2*, 266 (1954).
11. K. Tada, Pharm. Bull. Japan, *2*, 271, 272 (1954).
12. L. Stárka, A. Vystrčil, B. Stárková, Chem. Listy, *51*, 1440 (1957); Collection, *23*, 206 (1958).
13. L. Stárka, A. Vystrčil, Chem. Listy, *51*, 1449 (1957); Collection, *23*, 216 (1958).
14. J. Čihalik, J. Šimek, Chem. Listy, *51*, 1283 (1957); Collection, *23*, 615 (1958).

15. J. ČIHALIK, J. ŠIMEK, J. RŮŽIČKA, Chem. Listy, *51*, 1663 (1957); Collection, *23*, 1037 (1958).
16. T. A. PINFOLD, F. SEBBA, J. Am. Chem. Soc., *78*, 2095, 5193 (1956).
17. H. A. LAITINEN, C. J. NYMAN, J. Am. Chem. Soc., *70*, 2412; 3002 (1948).
18. — J. Am. Chem. Soc., *72*, 663, 4975 (1950).
19. C. J. NYMAN, J. Am. Chem. Soc., *71*, 3914 (1949).
20. A. D. Mc ELROY, H. A. LAITINEN, J. Am. Chem. Soc., *57*, 564 (1953).
21. V. A. PLESKOV, A. M. MONOSSON, Acta Physicochim. U.R.S.S., *6*, 1 (1937); *2*, 615 (1935); *21*, 235 (1946).
22. S. WAWZONEK, M. E. RUNNER, J. Electrochem. Soc., *99*, 457 (1952).
23. S. WAWZONEK, R. BERKEY, E. W. BLAHA, M. E. RUNNER, J. Electrochem. Soc., *102*, 235 (1955).
24. A. A. VLČEK, Chem. Listy, *48*, 1741 (1954); Collection, *20*, 636 (1955).
25. I. M. KOLTHOFF, J.F. GOETZEE, J. Am. Chem. Soc., *79*, 870, 1852 (1957).
26. W. B. SHAAP, A. E. MESSNER, F. C. SCHMIDT, J. Am. Chem. Soc., *77*, 2683 (1955).
27. W. GUTMANN, G. SCHÖBER, Monatshef., *88*, 206 (1957).
28. C. H. R. GENTRY, Nature, *157*, 479 (1946).
29. P. ARTHER, H. LYONS, Anal. Chem., *24*, 1422 (1952).
30. J. V. A. NOVÁK, Collection, *11*, 573 (1939).
31. J. HASLAM, L. H. CROSS, J. Soc. Chem. Ind., *63*, 94 (1944).
32. P. K. MIGAL, JA J. TURJAN, N. J. BONDARENKO, J. Fiz. Chim., *30*, 2301 (1956).
33. V. GUTMANN, G. SCHÖBER, Monatshef., *88*, 404 (1957).
34. K. TADA, Pharm. Bull. Japan, *2*, 270 (1954).
35. A. M. ZANKO, F. A. MANUSOVA, J. Obș. Chim., *10*, 1171 (1940).
36. H. LETAV, A. H. GROPP, J. Fiz. Chim., *57*, 964 (1953).
37. T.D. PARKS, K. A. HANSEN, Anal. Chem., *22*, 1268 (1950).
38. C. FURLANI, Ann. Chim., Roma, *45*, 264 (1955).
39. A. A. VLČEK, Chem. Listy, *45*, 297, 377 (1951); *46*, 258 (1952); Collection, *16*, 230, 465 (1951).
40. V. GUTMANN, E. NEDBALEK, Monatshef., *88*, 320 (1957).
41. E.A. ABRAHAMSON, C. A. REYNOLDS, Anal. Chem., *24*, 1827 (1952).
42. N. H. NACHTRIEB, M. STEINBERG, J. Am. Chem. Soc., *70*, 2613 (1948).

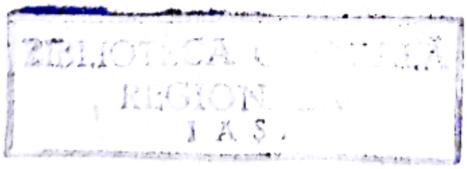


TABLA DE MATERII

Pag.

În loc de prefață 5

Capitolul I. *Principiul polarografiei* 7

1.1. Istoria creației polarografiei 7
1.2. Cea mai simplă aparatură polarografică 15
1.3. Polarizarea electrodului de mercur picător și fenomenul de depolarizare 17
1.4. Principiul polarografului 22
Bibliografie 23

Capitolul II. *Electrozii capilari de mercur* 24

2.1. Electrodul de mercur picător 24
2.2. Electrodul de mercur curgător 32
2.3. Avantajele electrodului de mercur picător 33
2.4. Avantajele electrodului de mercur curgător 34
Bibliografie 35

Capitolul III. *Curentul de capacitate* 37
Bibliografie 44

Capitolul IV. *Influența rezistenței asupra potențialului electrozilor capilari de mercur*. 45

4.1. Influența rezistenței potențiometrului 45
4.2. Influența rezistenței electrodului 46
Bibliografie 49

Capitolul V. *Curbele variației intensității curentului în funcție de potențial fără polarizarea de concentrație* 50

5.1. Forma curbelor exponențiale 50
Bibliografie 54

Capitolul VI. *Curenții limită* 55

6.1. Influența concentrației electrolitului indiferent asupra curenților limită 55
6.2. Exaltarea curentului de migrare 61
Bibliografie 64

Scanned with OKEN Scanner

Pag.

Capitolul VII. *Curentul de difuziune* 65
7.1. Introducere 65
7.2. Difuziunea liniară la electrozii solizi 66
7.3. Difuziunea liniară spre electrodul de mercur picător în creştere. Ecuaţia lui Ilkovič 69
7.4. Consecinţele ce decurg din ecuaţia lui Ilkovič 74
7.5. Influenţa temperaturii asupra curentului de difuziune . 79
7.6. Corecţia pentru difuziunea sferică în ecuaţia lui Ilkovič 83
7.7. Compararea rezultatelor experimentale cu ecuaţia simplă a lui Ilkovič şi cu ecuaţia corectată pentru difuziunea sferică 84
7.8. Coeficienţii de difuziune 103
7.9. Influenţa viscozităţii şi a formării complecşilor asupra curentului de difuziune 107
7.10. Curentul de difuziune la electrodul curgător 108
Bibliografie 110

Capitolul VIII. *Ecuaţiile curbelor polarografice reversibile* 113
Bibliografie 139

Capitolul IX. *Fenomenele reversibile de difuziune. Ionii complecşi* . . . 140
9.1. Reducerea complexului prin formare de amalgam . . . 140
Bibliografie 155

Capitolul X. *Reducerea reversibilă a substanţelor organice* 156
Bibliografie 161

Capitolul XI. *Descărcarea ionilor de mercur. Formarea de săruri şi combinaţii complexe cu mercurul* 162
11.1. Descărcarea ionilor mercuroşi şi mercurici 162
11.2. Reducerea combinaţiilor complexe de mercur 163
11.3. Dizolvarea anodică a mercurului 165
11.4. Formarea sărurilor de mercur insolubile 167
11.5. Formarea de complecşi cu mercurul 170
Bibliografie 173

Capitolul XII. *Curbele polarografice la formarea semichinonelor şi dimerilor* 174
Bibliografie 180

Capitolul XIII. *Curenţii de difuziune în mediu fără soluţie tampon şi cu o cantitate insuficientă de reactiv ce formează complex* 181
13.1. Curenţii de difuziune în mediu fără soluţie tampon . . 181
13.2. Curenţii de difuziune în mediu de soluţii insuficient tamponate 185
Bibliografie 189

Capitolul XIV. *Curenţii micşti. Fenomene de oxidare şi reducere care au loc concomitent* 190
Bibliografie 197

Scanned with OKEN Scanner

Pag.

Capitolul XV. *Reacționarea produselor de depolarizare cu alți depolarizanți* 198
Bibliografie 200

Capitolul XVI. *Reducerea anionilor și discontinuitatea pe curbele lor polarografice* 201
Bibliografie 210

Capitolul XVII. *Fenomenele electrodice ireversibile* 212
Bibliografie 221

Capitolul XVIII. *Fenomenele de adsorbție* 222
Bibliografie 234

Capitolul XIX. *Curenții cinetici* 235
19.1. Curenți conduși de viteza de deshidratare 238
19.2. Curba polarografică de disociere și recombinare a ionilor . 246
19.3. Curenții limită ai monozaharidelor 257
19.4. Curenții dați prin desfacerea dimerului inactiv la monomer electroactiv 260
19.5. Determinarea constantelor de complexitate din potențialele jumătăților de trepte ale curenților cinetici 261
Bibliografie 278

Capitolul XX. *Supratensiunea hidrogenului la electrozii capilari de mercur* 281
20.1. Teoria supratensiunii hidrogenului 286
20.2. Curenții catalitici ai hidrogenului 289
Bibliografie 293

Capitolul XXI. *Maximele de pe curbele intensitate-potențial* 295
21.1. Maxime de rotire 296
21.2. Maxime polare 301
Bibliografie 316

Capitolul XXII. *Polarografierea în mediul neapos* 318
Bibliografie 321

Scanned with OKEN Scanner

545(021)

Redactor de carte: Henrieta Turcu
Tehnoredactor: Petru Brumă
Corector: Elisabeta Firoiu

Dat la cules 28.07.1959. Bun de tipar 04.12.1959. Tiraj 1250. Hîrtie semivelină 65 g. m². Format 16/70×100. Coli editoriale 20,5. Coli de tipar 20½ A. 04788/1959.
Indicele de clasificare pentru biblioteci mari: 545.33.
Indicele de clasificare pentru biblioteci mici: 545.

Tiparul executat sub com. nr. 2990 la Întreprinderea Poligrafică nr. 2, strada Brezoianu nr. 23–25, București R.P.R.

Scanned with OKEN Scanner